

**Wertbestimmung von Drogen, Extrakten etc.;**  
**Prüfung von Verbandstoffen.**

**Bestimmung des Extraktgehaltes vegetabilischer Drogen.**

Der Wert einer zur Extraktdarstellung zu verwendenden vegetabilischen Droge wird zunächst bestimmt durch die Menge des daraus (nach den Vorschriften des Arzneibuches) erhältlichen Extraktes. Die Helfenberger Annalen geben hierzu folgende Vorschriften:

a. Folia. Wässeriges Extrakt. 10 g fein zerschnittener Blätter übergießt man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedenden Wassers und lässt 24 Stunden in Berührung. Nachdem man das verdampfte Wasser ergänzt, filtriert man durch ein trockenes Filter. 10 cc Filtrat = 1 g Droge dampft man zur Trockne ein und trocknet bei 100° bis zu Gewichtskonstanz.

Dies die allgemeine Vorschrift; Folia Sennae übergießt man mit dem siedenden Wasser in einer gewogenen Infundierbüchse, erhitzt 5 Minuten im Dampfbad, lässt erkalten, ergänzt das verdampfte Wasser, filtriert und verfährt weiter wie oben; Folia trifolii fibrini übergießt man mit dem siedenden Wasser in einem gewogenen Becherglase, lässt unter öfterem Umrühren bei 35–40° sechs Stunden stehen, ergänzt das verdunstete Wasser, filtriert u. s. w.

Extraktmenge nach *Dieterich*:

|                   |               |
|-------------------|---------------|
| Folia Belladonnae | 23,90—32,90 ‰ |
| „ Digitalis       | 38,43 ‰       |
| „ Sennae Tinnev.  | 25,00—32,65 ‰ |
| „ Trif. fibrini   | 30,80—43,56 ‰ |

b. Flores. Alkoholisches Extrakt. 10 g der zerriebenen Blüten übergießt man in einem gewogenen Becherglas mit 100 cc eines Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser und wägt. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den etwa verdunsteten Alkohol, lässt absitzen und filtriert durch ein trockenes Filter. 20 cc des Filtrates = 2 g Droge dampft man ein u. s. w.

c. Fructus. Wässeriges Extrakt. Von Fructus Juniperi, Sambuci, Rhamni catharticae giebt man je 10 g

gut zerquetscht in ein gewogenes Becherglas, übergießt mit 40 g kochenden Wassers, bedeckt das Glas gut und stellt 24 Stunden unter wiederholtem Umrühren beiseite. Man bringt das Ganze dann auf 110 g, lässt absitzen und seiht durch. 20 cc der Seihflüssigkeit behandelt man nach der allgemeinen Methode für Folia.

Andere Früchte werden ähnlich, in möglichster Anlehnung an die Extraktvorschrift untersucht.

Grenzwerte nach *Dieterich*:

|                  |               |
|------------------|---------------|
| Fructus Juniperi | 28,00—41,00 % |
| „ Sambuci        | 33,18—43,77 % |
| „ Rhamni cath.   | 36,00—42,40 % |

d. Herbae. Allgemeine Vorschrift für Bestimmung des alkoholischen Extraktes, vgl. bei Flores, für Bestimmung des wässerigen Extraktes bei Folia! Im Einzelfalle möglichste Anlehnung an die betr. Extraktvorschriften.

Grenzwerte nach *Dieterich*:

|                  |                  |                 |
|------------------|------------------|-----------------|
| Herba Absinthii, | alkohol. Extrakt | 20,10 ; 25,70 % |
| „ Hyoscyami,     | wässer. „        | 24,90—31,10 %   |
| „ Cardui bened., | „ „              | 18,00 ; 21,40 % |

e. Cortices. Wässeriges Extrakt: Von Cortex Cascarillae übergießt man 10 g fein gepulverter Rinde in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedenden Wassers, stellt unter öfterem Umrühren 24 Stunden beiseite, ergänzt das Wasser, lässt absitzen und filtriert. 20 cc = 2 g Rinde dampft man in gewogenem Schälchen ein u. s. f. Von Cortex Chinae übergießt man 10 g fein gepulverter Rinde in einem Becherglase mit 100 g kalten Wassers und lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man lässt absitzen u. s. f.

Alkoholisches Extrakt: Von Cortex Cascarae Sagradae, C. Condurango übergießt man 10 g (feingepulvert) in einem gewogenen Becherglase mit 100 cc eines Gemisches aus 1 T. Alkohol und 2 T. Wasser und wägt. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den Alkohol, lässt absitzen, filtriert. 20 cc = 2 g Rinde dampft man ein u. s. f. Bei Cortex Chinae nimmt man verdünnten Alkohol statt des obigen Gemisches.

Andere Rinden sind unter möglichster Anlehnung an die Extraktvorschriften zu untersuchen.

Grenzwerte nach *Dieterich*:

|                    |                 |               |
|--------------------|-----------------|---------------|
| Cort. Cascarillae, | wässer. Extrakt | 4,10—13,25 %  |
| „ Chinae,          | „ „             | 11,10—26,00 % |
| „ „                | alkoh. „        | 34,00—39,50 % |
| „ Cascarae Sagr.   | „ „             | 22,90—32,20 % |

f. Radices. Allgemeine Vorschrift für wässeriges Extrakt: 10 g fein gepulverter Wurzel übergießt man in einem Becherglase mit 100 g kalten Wassers und lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man filtriert durch ein trockenes Filter. 20 cc Filtrat = 2 g Wurzel dampft man ein u. s. f.

Für alkoh. Extrakt: Man benützt ein Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser für Radix Senegae und R. Valerianae, von 2 Teilen Alkohol und 3 Teilen Wasser für Radix Rheï und verfährt wie bei Bestimmung des wässerigen Extraktes.

Für Radix Liquiritiae: 10 g möglichst fein zerschnittener und zerstoßener Wurzel übergießt man in einem Gefäß mit 300 g kalten Wassers und lässt unter öfterem Umrühren 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Darauf erhitzt man allmählich bis zum Sieden und lässt nach Beginn des Siedens noch  $\frac{1}{2}$  Stunde kochen. Man ergänzt das verdampfte Wasser soweit, dass das Gesamtgewicht 210 g beträgt, lässt erkalten und kontrolliert das Gewicht nach dem Erkalten nochmals. Während des Kochens und Erkalten rührt man öfter um. Man lässt dann absetzen und bringt das Ganze auf ein trockenes Filter. 20 cc Filtrat = 1 g Wurzel dampft man ein u. s. f.

Grenzwerte nach *Dieterich*:

|                     |                 |               |
|---------------------|-----------------|---------------|
| Radix Belladonnae,  | wässer. Extrakt | 20,00—23,33 % |
| " Gentianae         | " "             | 31,90—50,36 % |
| " Liquiritiae hisp. | " "             | 19,50—34,50 % |
| " " ross.           | " "             | 32,80—38,50 % |
| " Ratanhiae         | " "             | 8,15—17,33 %  |
| " Rheï              | " "             | 28,57—42,05 % |
| " "                 | alkoh.          | 40,05—53,20 % |
| " Senegae           | " "             | 20,40—33,30 % |

Andere Wurzeln untersucht man unter Anlehnung an die Extraktionsvorschriften.

g. Rhizomata: Man bestimmt je nachdem das wässerige oder das alkoholische Extrakt wie bei Radices.

Grenzwerte nach *Dieterich*:

Rhizoma Hydrastis, alkoholisches Extrakt 20,04—28 %.

h. Aloe. Man löst 20 g in 100 g siedenden Wassers, lässt 24 Stunden absetzen und giesst klar ab. 10 cc dieser Lösung = 2 g Substanz dampft man in einem gewogenen Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° zur Gewichtskonstanz.

Grenzwerte nach *Dieterich*: 45,0—69,0 %.

#### Bestimmung des Alkoholgehaltes in Tinkturen, des Wassergehaltes in Extrakten.

Der Alkoholgehalt in Tinkturen lässt sich, sofern sonstige leichtflüchtige Stoffe nicht vorhanden, durch Destillation bestimmen. Eine gemessene oder gewogene Menge unterwirft man bei vorgelegtem Kühler der Destillation; man destilliert circa  $\frac{2}{3}$  ab, ergänzt das Destillat auf das ursprüngliche Volum oder Gewicht und bestimmt nun das spec. Gewicht, woraus der Alkoholgehalt ohne Weiteres zu entnehmen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Extrakten trocknet man eine gewogene Menge desselben bei 100° bis zur Gewichtskonstanz; der Gewichtsverlust giebt, wenn nicht sonstige flüchtige Stoffe vorhanden, den Wassergehalt an. — Hieran kann sich dann eventuell noch die Aschenbestimmung anschliessen.

### Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Drogen und Extrakten.

#### Allgemeine Bemerkungen.

Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Drogen und Extrakten erfolgt am einfachsten und besten in ähnlicher Weise, wie im Vorhergehenden für Bestimmung in vergifteten Objekten angegeben, d. h. durch Extraktion und Ausschüttelung, wobei für ausgesprochene Basen sich die Titration mit verdünnten Säuren bekannten Gehaltes beziehen lässt. Selbstverständlich muss die zu wählende Methode einerseits der Natur des Alkaloides, andererseits aber auch dem Verhalten der sonstigen in dem Objekte enthaltenen Stoffe genau und meist speziell angepasst sein, wenn das Alkaloid vollständig, aber auch frei von fremden Stoffen isoliert und erhalten werden soll. — Da die Alkaloide meist in den Pflanzenteilen an Säuren (Gerbsäure etc.) gebunden sind, müssen sie gegebenen Falls zuerst durch Basen in Freiheit gesetzt werden, ehe sie extrahiert werden können. Man kann indessen auch zuerst mit Säuren extrahieren, in saurer Lösung manche Beimengungen durch geeignete Mittel entfernen und dann erst durch Basen die Alkaloide in Freiheit setzen.

(Bezüglich anderer Methoden, z. B. der *Mayer-Dragendorff*-schen, der *Kippenberger*'schen Methode sei hier nur auf die Litteratur verwiesen: *Dragendorff*, Chem. Wertbestimmung starkwirkender Drogen. *Kippenberger*, Fresenius Zeitschrift. analyt. Chemie 1896. — Sehr Schätzenswertes enthalten die *Helfenberger Annalen*. Selbstverständlich sind die Vorschriften des Deutschen Arzneibuches berücksichtigt, sowie die Vorschriften des Ergänzungsbuches hiezu: Arzneimittel, welche in dem Arzneibuch nicht enthalten sind, bearbeitet und herausgegeben von dem Deutschen Apothekerverein.)

#### Vorschriften des Arzneibuches.

Durch Wägen wird bestimmt von eigentlichen Alkaloiden das Chinin in Chininum ferrocitricum und Chin. tannicum und die Alkaloide in Extractum Hydrastis fluidum, dann Coffein in Coffeino-Natrium salicylicum und Theobromin in Theobrominum

natrio-salicylicum, schliesslich auch das Cantharidin der Canthariden.

Unter Verwendung von Titerflüssigkeiten werden bestimmt:

a. Mit  $\frac{1}{10}$  Normalflüssigkeiten: unter Verwendung von Jodeosin als Indicator Morphin in Opium, Extractum Opii, Tinctura Opii crocata und simplex; unter Verwendung von Hämatoxylin als Indicator der Alkaloidgehalt von Cortex Chinae, Extractum Chinae spirituosum und aquosum.

b. Mit  $\frac{1}{100}$  Normalflüssigkeiten und Jodeosin als Indicator: der Alkaloidgehalt von Cortex Granati, Extractum Belladonnae und Hyoscyami, von Semen, Extractum und Tinctura Strychni, Radix Ipecacuanhae, Tubera Aconiti. (Bei Semen Strychni und Radix Ipecacuanhae findet  $\frac{1}{10}$  Säure und  $\frac{1}{100}$  Lauge Anwendung.)

Bezüglich der verwendeten Normalflüssigkeiten und Indicatoren sei Folgendes aus dem Arzneibuche angeführt:

Zehntel-Normal-Salzsäure. Acidum hydrochloricum volumetricum  $\frac{1}{10}$  normale. „Sie soll 3,646 g Chlorwasserstoff in 1 Liter enthalten. Bei Bedarf durch Mischen von 10 cc Normal-Salzsäure und 90 cc Wasser zu bereiten.“

Hundertel-Normal-Salzsäure. Acidum hydrochloricum volumetricum  $\frac{1}{100}$  normale. „Sie soll 0,3646 g Chlorwasserstoff in 1 Liter enthalten. Bei Bedarf durch Mischen von 10 cc Zehntel-Normal-Salzsäure und 90 cc Wasser zu bereiten.“

Wie Normal-Salzsäure hergestellt wird, ist in der Massanalyse besprochen. — Die direkte Verdünnung von Normal-säure auf  $\frac{1}{100}$  Säure ist unstatthaft. — Zweckmässiger dürfte es sein zur Erzielung grösserer Genauigkeit die  $\frac{1}{10}$  Säure unter Verwendung von  $\frac{1}{10}$  Silberlösung direkt herzustellen, vgl. Massanalyse (Fällungsanalysen)!

Zur Herstellung der  $\frac{1}{10}$  Salzsäure kann man sich auch vorteilhaft des jetzt im Handel genügend rein vorkommenden Natriumbicarbonates bedienen. Man benutzt hiezu das Natrium bicarbonicum purissimum crystallatum pro analysi, von dessen Reinheit man sich noch durch Prüfung nach dem Arzneibuche überzeugen kann. Zur Darstellung der  $\frac{1}{10}$  Salzsäure wägt man in einem Platintiegel 8,406 g (= 3,646 g HCl = 1 Liter  $\frac{1}{10}$  Salzsäure) ab und glüht gelinde bis zur Gewichtskonstanz. Ist das Salz rein, so werden 5,0305 g  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  hinterbleiben. Dieses Natriumcarbonat löst man nun zu 1 Liter. Andererseits verdünnt man Salzsäure soweit, dass sie etwas über 3,646 g pro Liter enthält. Man misst nun 20 cc der Natriumcarbonatlösung in ein Erlenmeyerkölbchen ab, giebt einige Tropfen Methylorangelösung zu und lässt von der einzustellenden Salzsäure so lange zufließen, bis die gelbe Farbe in Zwiebelrot umschlägt. Das wiederholt man mit neuen Mengen bis übereinstimmende Resultate vorliegen und verdünnt dann die Säure auf  $\frac{1}{10}$  Normal. Hätte man z. B. gefunden,

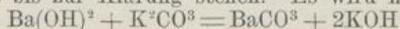
dass 20 cc Lauge = 19,7 cc Säure sind, so wären je 19,7 cc der Säure auf 20 cc mit Wasser zu verdünnen.

Das Methyl- oder richtiger Dimethylorange,  $\text{HSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , wird in 1000 T. Wasser gelöst; zur Titration genügen von der Lösung 3 Tropfen. Giebt man diese zu der alkalischen Lösung, so färbt sie sich gelb; beim Ansäuern mit einer starken Säure entsteht Rosafärbung. Man titriert am besten bis zur leicht erkennbaren Uebergangsfarbe Zwiebelrot. Methylorange lässt sich auch bei Gegenwart von Kohlensäure in der Lösung als Indicator verwenden, da es als starke Säure gegen Kohlensäure unempfindlich ist.

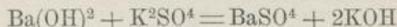
Zehntel-Normal-Kalilauge. *Liquor Kali caustici volumetricus  $\frac{1}{10}$  normalis.* „Sie soll 5,616 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter enthalten; bei Bedarf durch Mischen von 10 cc Normal-Kalilauge und 90 cc Wasser zu bereiten und alsdann gegen Zehntel-Normal-Salzsäure unter denjenigen Versuchsbedingungen einzustellen, welche bei der Verwendung der Zehntel-Normal-Kalilauge obwalten.“

Hundertel-Normal-Kalilauge. *Liquor Kali caustici volumetricus  $\frac{1}{100}$  normalis.* „Sie soll 0,5616 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter enthalten; bei Bedarf durch Mischen von 10 cc Zehntel-Normal-Kalilauge und 90 cc Wasser zu bereiten und alsdann gegen Hundertel-Normal-Salzsäure unter denjenigen Bedingungen einzustellen, welche bei der Verwendung der Hundertel-Normal-Kalilauge obwalten.“

Bezüglich Herstellung der Normal-Kalilauge vgl. Massanalyse! Hier dürfte es zweckmässig sein, eine kohlenstofffreie Lauge herzustellen und gegen die  $\frac{1}{10}$  Salzsäure einzustellen. Zur Herstellung solcher kohlenstofffreier Lauge verfährt man in folgender Weise. Man giebt zu einer möglichst kohlenstofffreien Natronlauge einige cc Barytwasser und lässt längere Zeit bis zur Klärung stehen. Es wird nach



das immer in geringer Menge vorhandene Kaliumcarbonat in Hydroxyd übergeführt. Man filtriert dann bei möglichstem Luftabschluss ab und giebt nun zur Entfernung der überschüssigen Barythydrates etwas Kaliumsulfatlösung zu. Von dem nach



entstandenen Niederschläge filtriert man nach dem Absetzen gleichfalls ab. Einen entsprechenden Teil der so gereinigten Lauge verdünnt man soweit, dass sie etwas stärker als  $\frac{1}{10}$  normal ist und stellt sie gegen die  $\frac{1}{10}$  Säure ein.

Die hierzu und zu den Alkaloidbestimmungen zu verwendenden Indicatoren sind Jodeosin und Haematoxylin.

Jodeosin. *Eosinum jodatatum.* „Scharlachrotes, kristallinisches Pulver, welches sich in Weingeist mit tieferer, in Aether mit gelbroter Farbe löst. In Wasser, welches mit einer Spur Salzsäure angesäuert ist, soll Jodeosin unlöslich sein.“

**Jodeosinlösung.** *Solutio Eosini iodati.* „1 Teil Jodeosin ist in 500 T. Weingeist zu lösen. Uebergiesst man in einer Flasche aus weissem Glase 100 cc Wasser mit einer 1 cm hohen Schicht Aether, fügt 1 Tropfen Hundertel-Normal-Salzsäure und 5 Tropfen Jodeosinlösung zu, so bleibt die untere wässerige Schicht nach kräftigem Umschütteln ungefärbt. Fügt man hierauf der Mischung 2 Tropfen Hundertel-Normal-Kalilauge hinzu, so wird die untere wässerige Schicht, nach kräftigem Umschütteln, blassrosa gefärbt.“

Das Jodeosin ist Tetrajodfluoresceïn,  $C_{20}H_{18}J_4O_6$ ; es ist in freiem Zustande in Wasser unlöslich; durch Alkali wird es in das in Wasser lösliche Alkalisalz verwandelt. (Die oben angegebenen Prüfungen sollen die Verwechslung mit den zur Titration untauglichen Salzen des Jodeosins verhüten.)

**Haematoxylin.** *Haematoxylinum.* „Farblose Nadeln, wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und in Aether löslich. Die wässerige Lösung des Haematoxylins wird durch ätzende und kohlen-saure Alkalien bei Luftzutritt blaviolett gefärbt.“

Das Haematoxylin,  $C^{16}H^{14}O^6 \cdot 3H^2O$ , ist der farbgebende Bestandteil des Campecheholzes. Die wässerige Lösung wird mit Säuren gelb, mit Basen bei Luftzutritt violett. (Es entstehen unter Oxydation Alkaliverbindungen des wasserstoffärmeren Haemateïns,  $C^{16}H^{12}O^6$ .) Es ist vor Licht geschützt aufzubewahren, da es sonst unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft geröthet wird. Findet bei der Titration von Chinin Anwendung, da hier Jodeosin nicht zu brauchen ist.

Die Einstellung der  $\frac{1}{10}$  Lauge gegen die  $\frac{1}{10}$  Säure und die Prüfung der  $\frac{1}{100}$  Lauge gegen  $\frac{1}{100}$  Säure ist nun unter den gleichen Verhältnissen durchzuführen, unter denen später die Lauge bei den Alkaloidtitrierungen benutzt werden soll, d. h. unter Verwendung von Jodeosin, bezw. für Benützung bei Chinintitrierungen unter Verwendung von Haematoxylin als Indicator.

Zur Einstellung der  $\frac{1}{10}$  Kalilauge z. B. gegen die  $\frac{1}{10}$  Salzsäure unter Verwendung von Jodeosin giebt man in eine Flasche aus weissem Glase mit eingeschlif-fenem Glasstöpsel 20 cc der Säure, dann soviel Aether, dass die Höhe der Aetherschicht etwa 1 cm beträgt und 5 Tropfen der Jodeosinlösung und lässt nun, unter jeweiligem kräftigem Umschütteln die einzustellende, annähernd verdünnte Kalilauge zuerst ccweise, schliesslich tropfenweise zufließen, bis die untere wässerige Schicht nach dem letzten Absitzen blassrosa gefärbt ist. Man wiederholt bis zur Erzielung übereinstimmender Resultate und kann nun entweder die Lauge der gefundenen Zahl entsprechend genau verdünnen oder auch — bei geringer Differenz — diese Zahl direkt zur Umrechnung auf  $\frac{1}{10}$  Lauge jeweils benutzen.

Die so unter Verwendung von Jodeosin hergestellten

$\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{100}$  Laugen sind bei allen Alkaloidtitrierungen ausser denen des Chinins zu benutzen; die zu Chininbestimmungen zu benutzenden  $\frac{1}{10}$  Laugen stellt man unter Verwendung von Haematoxylin ein: Man giebt in einem Erlenmeyerkölbchen zu 20 cc  $\frac{1}{10}$  Salzsäure die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Haematoxylin in 1 cc Weingeist und lässt unter Umrühren dann soviel der einzustellenden, annähernd richtigen Kalilauge zufließen, bis die Mischung eine gelbliche, bei kräftigem Umschütteln rasch in bläulich-violett übergehende Färbung angenommen hat.

### I. Bestimmung durch Wägung.

1. **Chininum ferro-citricum.** Eisenchinincitrat. „Wird eine Lösung von 1 g Eisenchinincitrat in 4 cc Wasser mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und alsdann 3mal mit je 7 ccm Aether ausgeschüttelt, so soll die abgehobene ätherische Schicht nach dem Verdunsten und Trocknen des Rückstandes bei 100° mindestens 0,09 g Chinin liefern.“

Man bringe 1 g des Citrates mit Hilfe von 4 cc Wasser in einen Scheidetrichter, füge, um das Chinin in Freiheit zu setzen, die nötige Lauge zu, dann 7 cc Aether, schüttele gut durch und trenne die Aetherschicht, die man klar in eine gewogene Glasschale bringt und dort durch Stehenlassen verdunstet. Man wiederholt dies, wie angegeben, noch 2mal mit je 7 cc Aether. Der Rückstand in der Glasschale wird dann bei 100° (im Wassertrockenschrank) getrocknet und nach dem Erkalten (im Exsiccator) gewogen. — 100 T. des Citrates sollen 9—10 Teile Chinin enthalten.

Ferner ist vom Arzneibuche vorgeschrieben die Bestimmung des Eisengehaltes. „1 g Eisenchinincitrat wird in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure durchgeföhnet, diese in gelinder Wärme verdunstet, und der Rückstand gegöhnt, bis alle Kohle verbrannt ist. Es sollen nicht weniger als 0,30 g Eisenoxyd hinterbleiben, welches an heisses Wasser nichts abgiebt und rotes Lackmuspapier nicht bläut.“

Nach dem Glöhnen lässt man im Exsiccator erkalten und wägt; der Tiegel war selbstverständlich vorher gewogen. Man glöhnt nun wieder, wägt wieder etc., bis Gewichtskonstanz erzielt ist. — Der Rückstand ist dann, wie gesagt, zu prüfen, ob er nicht Alkalisalze enthält.

2. **Chininum tannicum.** Chinintannat. „Wird 1 g Chinintannat mit 4 cc Wasser gemischt, mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und die Mischung dreimal mit je 7 cc Aether ausgeschüttelt, so sollen, nach dem Verdunsten der abgehobenen ätherischen Schicht und Trocknen des Rückstandes bei 100°, mindestens 0,3 g Chinin hinterbleiben.“ Vgl. oben 1.

**3. Extractum Hydrastis fluidum.** Hydrastis-Fluidextrakt. „Zur Bestimmung des Hydrastingehaltes dampft man 15 g Hydrastis-Fluidextrakt in einem gewogenen Schälchen im Wasserbade auf etwa 5 g ein, spült den Rückstand mit etwa 10 cc Wasser in ein Arzneiglas, fügt 10 g Petroleumbenzin, 50 g Aether und 5 g Ammoniakflüssigkeit zu und lässt die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Von der klaren Aetherlösung filtriert man hierauf 50 g durch ein trocknes Filter in einen Scheidetrichter, fügt 10 cc einer Mischung aus 1 T. Salzsäure und 4 T. Wasser zu und schüttelt damit die Lösung einige Minuten lang kräftig durch. Nach dem Klären lässt man die saure Flüssigkeit in ein Arzneiglas fließen, schüttelt den Aether noch zweimal mit je 5 cc Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, aus und vereinigt diese Auszüge mit dem ersteren. Diese Auszüge übersättigt man alsdann mit Ammoniakflüssigkeit, fügt 50 g Aether zu und lässt die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Von der klaren Aetherlösung filtriert man hierauf 40 g durch ein trockenes Filter in ein gewogenes, trockenes Kölbchen, destilliert den Aether ab, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt ihn nach dem Erkalten. Derselbe soll wenigstens 0,2 g betragen.“

In dem Extrakte sind enthalten das therapeutisch wirksame Alkaloid Hydrastin  $C^{21}H^{21}NO^6$  und das unwirksame Berberin  $C^{20}H^{17}NO^4$  neben harzigen Bestandteilen und Phytosterin. Um die Alkaloide in Freiheit zu setzen, wird Ammoniak zugegeben; lässt man nun mit Aetherpetroläther stehen, so geht wesentlich nur Hydrastin in diesen in Lösung (neben Phytosterin), während Berberin darin nahezu unlöslich ist. Schüttelt man die Aether-Petrolätherlösung dann mit wässriger Salzsäure, so geht das Hydrastin als salzs. Salz in die wässrige Flüssigkeit; Phytosterin scheidet sich in gelben Flocken ab. Der salzsauren Lösung wird dann, nach Zusatz von Ammoniak, das Hydrastin (als freie Base) entzogen; es wird nach dem Verjagen des Aethers gewogen.

40 g der letzten Aetherlösung sollen 0,2 g Hydrastin enthalten; der ganzen Aetherschicht (50 g Aether) würden sonach 0,25 g entsprechen. Diese waren enthalten in 50 g der Aether-Petroläthermischung; da diese ursprünglich 60 g betrug, wäre nochmals von 5 auf 6 umzurechnen, d. h. in 15 g Fluidextrakt sind verlangt 0,3 g = 2% Alkaloid. Es sind, dieser Umrechnung halber, die Vorschriften der Bestimmung genau einzuhalten. Die Forderung ist (nach den Kommentaren) eine hohe.

**4. Coffeïno-Natrium salicylicum.** Coffeïn-Natriumsalicylat. „Werden 0,5 g Coffeïn-Natriumsalicylat wiederholt mit je 5 cc Chloroform ausgekocht, so soll das abfiltrierte Chloroform nach dem Verdunsten mindestens 0,2 g trockenes

Coffein hinterlassen.“

Das Coffein-Natriumsalicylat verhält sich bei Extraktion mit Chloroform wie eine Mischung, d. h. giebt das Coffein ab: es enthält auf 1 Mol. Coffein ( $C^8H^{10}N^4O^2$ ) reichlich 2 Mol. Natriumsalicylat. Verlangt sind auf 0,5 g 0,2 g Coffein: „Ein vorschriftsmässiges Präparat wird gewöhnlich etwas mehr als 40% Coffein hinterlassen; der volle Gehalt (gegen 44%) kann nur mittelst Extraktionsapparates gewonnen werden“.

5. **Theobrominum natrio-salicylicum.** Theobromin-natriosalicylat. „2 g Theobrominnatriosalicylat werden in einem Porzellanschälchen in 10 cc Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst; diese Lösung wird mit etwa 5 cc oder soviel Normal-Salzsäure versetzt, dass blaues Lackmuspapier kaum merklich gerötet wird, hierauf wird ein Tropfen verdünnte Ammoniakflüssigkeit (1 = 10) zugefügt, und die jetzt sehr schwach alkalische Mischung nach gutem Umrühren 3 Stunden lang bei 15–20° stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird sodann auf ein bei 100° getrocknetes und nachher gewogenes Filter von 8 cm Durchmesser gebracht, zweimal mit je 10 cc kaltem Wasser gewaschen, im Filter bei 100° getrocknet und gewogen; sein Gewicht soll mindestens 0,8 g betragen.“

Das Theobromin-Natriosalicylat (= Diuretin) ist wohl eine „Kombination“ (Verbindung oder Gemisch?) von Theobromin-natrium  $C^7H^7NaN^4O^2$  mit Natriumsalicylat. Durch die Salzsäure wird das Theobromin,  $C^7H^8N^4O^2$ , aus der Natriumverbindung in Freiheit gesetzt. Um nun das Freiwerden von Salicylsäure zu verhüten, wird Ammoniak zugefügt. Das ausgeschiedene Theobromin wird gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Verlangt sind 0,8 g = 40%. Nach der Formel  $C^7H^7NaN^4O^2$ ,  $C^7H^8O^3Na$  berechnen sich 49,7% Theobromin; es wird der Löslichkeit des Theobromins in der Salicylatlösung und den Waschwässern halber weniger gefunden.

6. **Cantharides.** Spanische Fliegen. „Zur Bestimmung des Cantharidingehaltes übergiesst man 25 g mittelfein gepulverte Spanische Fliegen in einem Arzneiglase mit 100 g Chloroform und 2 cc Salzsäure, lässt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen und filtriert alsdann 52 g der Chloroformlösung durch ein trockenes Filter gut bedeckt in ein genau gewogenes Kölbchen. Hierauf destilliert man das Chloroform ab, übergiesst den Destillationsrückstand mit 5 cc Petroleumbenzin und lässt die Mischung unter zeitweiligem Umschwenken 12 Stunden lang verschlossen stehen. Alsdann filtriert man die Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes, zuvor mit Petroleumbenzin befeuchtetes Filter von 5 cm Durchmesser, übergiesst das Ungelöste unter Umschwenken zweimal mit je 10 cc Petroleumbenzin und filtriert dieses auch durch jenes Filter, ohne dabei auf die an

den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen. Hierauf trocknet man das Filter und das Kölbchen, wäscht beide mit kleinen Mengen Wasser, dem auf je 10 cc ein Tropfen Ammoncarbonatlösung zugesetzt ist, so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch gelb gefärbt erscheint, und wäscht schliesslich noch einmal mit 5 cc Wasser nach. Nach dem Austropfen des Kölbchens und dem vollständigen Abtropfen des Filters trocknet man beide, bringt dann das Filter mit Inhalt in das Kölbchen und trocknet so lange bei 100°, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr erfolgt. Das Gewicht des krystallinen Rückstandes soll alsdann mindestens 0,1 g betragen.<sup>4</sup>

Das Cantharidin,  $C^{10}H^{12}O^4$ , ist in den Canthariden zum grösseren Teil frei, z. T. an Basen gebunden vorhanden; um aus der Verbindung dasselbe in Freiheit zu setzen, wird Salzsäure zugefügt, dann folgt die oben beschriebene Extraktion und Reinigung. — Will man das freie Cantharidin für sich bestimmen, so extrahiert man ohne Säurezusatz. — Cantharidin ist mit Chloroform- und Wasserdämpfen flüchtig, daher Vorsicht! — Verlangt sind 0,1 g Cantharidin; diese Menge war in 52 g des Chloroformauszuges enthalten. Angewandt 100 g Chloroform. Auf 25 g Fliegen würden also 0,2 g = 0,8% verlangt sein; die in der Litteratur gegebenen Zahlen sind häufig niedriger.

## II. Bestimmung durch Titration.

### a. Titration mit $\frac{1}{10}$ Lauge.

1. **Opium.** „Zur Bestimmung des Morphingehaltes reibt man 6 g mittelfeines Opiumpulver mit 6 g Wasser an, spült die Mischung mit Wasser in ein trockenes, gewogenes Kölbchen und bringt dessen Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf das Gewicht von 54 g. Nachdem die Mischung unter häufigem Umschütteln eine Stunde lang gestanden hat, presst man die Masse durch ein trockenes Stück Leinwand, filtriert von der abgepressten Flüssigkeit 42 g durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein trockenes Kölbchen ab, fügt zu diesem Filtrat 2 g Natriumsalicylatlösung (1 = 2) und schüttelt kräftig um. Hierauf filtriert man 36 g der geklärten Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein Kölbchen ab, mischt dieses Filtrat durch Umschwenken mit 10 g Aether und fügt noch 5 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser zu. Als dann verschliesst man das Kölbchen, schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang kräftig und lässt ihn 24 Stunden lang ruhig stehen. Darauf bringt man zuerst die Aetherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, giebt zu der im Kölbchen zurückgebliebenen, wässerigen Flüssigkeit nochmals

10 g Aether, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt dann zunächst wieder die Aetherschicht auf das Filter. Nach dem Ablaufen der ätherischen Flüssigkeit giesst man die wässrige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses, sowie das Kölbchen dreimal mit je 5 g mit Aether gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Kölbchen gut ausgelaufen, und das Filter vollständig abgetropft ist, löst man die Morphinkrystalle nach dem Trocknen in 25 cc Zehntel-Normal-Salzsäure, giesst die Lösung in einen Kolben von 100 cc Inhalt, wäscht Filter und Kölbchen sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schliesslich auf 100 cc. Von dieser Lösung misst man hierauf 50 cc in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase ab und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann soviel Zehntel-Normal-Kalilauge, nach jedem Tropfen die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 5,4 cc und nicht weniger als 4,1 cc Lauge erforderlich sein. Der zum Titrieren nicht benutzte Teil der wässrigen salzsauren Lösung soll die Reaktionen des Morphinhydrochlorids geben.“

Im Opium sind eine Reihe von Alkaloiden vorhanden, darunter als wichtigstes das Morphin  $C^{17}H^{19}NO^3$  (bis zu 20%), dann Narcotin  $C^{22}H^{23}NO^7$  (2—4%, aber auch bis 10%), Thebain, Papaverin, Codein, Narcein etc. Sie sind z. T. als schwefelsaure, z. T. als mekonsaure Salze vorhanden. 100 T. Opium (von den Rumexfrüchten befreit) sollen 10—12 T. Morphin enthalten und durch Trocknen bei  $100^{\circ}$  nicht mehr als 8 T. an Gewicht verlieren. — Bei der Bestimmung, die durch Abscheidung des Morphins erfolgt, handelt es sich hauptsächlich um Entfernung des in Lösung gegangenen Teiles des Narcotins etc. Hat man deshalb, wie oben angegeben, die Salze mit Wasser in Lösung gebracht, so giebt man Natriumsalicylatlösung zu, das (neben schmierigen Substanzen) die Hauptmasse von Narcotin, Narcein und Papaverin fällt. Nun fällt man (nach Zusatz von Aether) das Morphin durch Ammoniak; die weitere Behandlung s. o.! Das Morphin wird schliesslich in  $\frac{1}{10}$  Salzsäure gelöst und die überschüssige Säure mit Jodeosin als Indicator durch  $\frac{1}{10}$  Lauge zurücktitriert.

Genommen werden 6 g Opiumpulver; von den daraus erhaltenen 54 g Lösung werden genommen 42 g  $\approx$  4,66 g Opium. Von diesen 42 g werden (nach Fällung durch Natriumsalicylat) 36 g = 4 g Opium zur Fällung des Morphins verwendet. Das gefällte Morphin wird in 25 cc  $\frac{1}{10}$  Säure aufgenommen und die Hälfte hiervon = 2 g Opium mit  $\frac{1}{10}$  Lauge zurücktitriert. Zur Lösung waren verwendet 25 cc  $\frac{1}{10}$  Lauge für 4 g, also

$$\begin{aligned} \times \quad 54 : 6 &= 42 : x \\ x &= \frac{6 \times 42}{54} \\ x &= 4,66 \end{aligned}$$

12,5 cc Säure für 2 g. Zum Zurücktitrieren sollen verbraucht werden 4,1—5,4  $\frac{1}{10}$  Lauge. Das Morphin entspricht also für 2 g Opium  $12,5 - 4,1 = 8,4$  cc bis  $12,5 - 5,4 = 7,1$  cc  $\frac{1}{10}$  Salzsäure.  $C^{17}H^{19}NO^3 = 285,23$ ; 1 cc  $\frac{1}{10}$  Säure also  $= 0,028523$  g. Es berechnen sich also 10,12—11,9 $\frac{0}{0}$ .

(Will man mit diesen Arbeiten den Nachweis der Mekonsäure und des Narcotins verbinden, so verfährt man in folgender Weise:

a. Der Opiumrückstand, der nach der Behandlung des Opiums mit Wasser hinterbleibt, wird mit circa 30 cc Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, ausgezogen, die Lösung filtriert und mit kohlensaurem Natrium in schwachem Ueberschusse versetzt. Das ausgeschiedene Narcotin filtriert man ab, trocknet es und kocht das Filter samt Inhalt mit etwas Alkohol aus. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man krystallinisches Narcotin; bez. der Reaktionen desselben vgl. p. 27.

b. Das Filtrat, das nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Morphinkrystalle sich ergibt, wird zum Zwecke des Nachweises der Mekonsäure im Wasserbade zum Verjagen des Aethers und Ammoniaks erhitzt, hierauf mit 1—2 Tropfen Salzsäure schwach sauer gemacht. Eine kleine Menge dieser Flüssigkeit, wenn nötig filtriert, wird mit Wasser bis zum Eintreten einer schwach gelben Farbe verdünnt und 1 Tropfen Eisenchlorid zugesetzt, wodurch blutrote Färbung die Mekonsäure zu erkennen giebt.)

2. **Extractum Opii.** Opiumextrakt. „Zur Bestimmung des Morphingehaltes löst man 3 g Opiumextrakt in 40 g Wasser, versetzt die Lösung mit 2 g Natriumsalicylatlösung (1 = 2) und filtriert nach kräftigem Umschütteln 30 g der geklärten Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein trockenes Kölbchen ab. Dieses Filtrat mischt man durch Umschwenken mit 10 g Aether und fügt noch 5 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser zu. Alsdann verschliesst man das Kölbchen und schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang kräftig und lässt ihn 24 Stunden lang ruhig stehen. Darauf bringt man zuerst die Aetherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, giebt zu der im Kölbchen zurückgebliebenen, wässrigen Flüssigkeit nochmals 10 g Aether, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Aetherschicht auf das Filter. Nach dem Ablaufen der ätherischen Flüssigkeit giesst man die wässrige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses, sowie das Kölbchen dreimal mit je 5 g mit Aether gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Kölbchen gut ausgelaufen, und das Filter vollständig abgetropft ist, löst man die Morphinkrystalle nach dem Trocknen in 25 cc Zehntel-Normal-Salzsäure, giesst die Lösung in einen

Kolben von 100 cc Inhalt, wäscht Filter und Kölbchen sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schliesslich auf 100 cc. Von dieser Lösung misst man hierauf 50 cc in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase ab und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann soviel Zehntel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 6,5 ccm und nicht weniger als 5,5 ccm Lauge erforderlich sein.“

Vgl. Opium! 3 g Extrakt werden zu 45 g (mit Einrechnung der Natriumsalicylatlösung) gelöst. Hievon werden 30 g = 2 g Extrakt zur Fällung verwendet. Das gefällte Morphin wird in  $\frac{1}{10}$  HCl und Wasser zu 100 cc gelöst. Zur Titration werden verwendet 50 g = 1 g Extrakt. Diese verbrauchen 12,5 — 6,5 = 6 cc bis 12,5 — 5,5 = 7 cc  $\frac{1}{10}$  HCl; es berechnen sich sonach für 1 g Extrakt 17,11—19,97% Morphin.

3. **Tinctura Opii crocata.** Safranhaltige Opiumtinktur. Zur Bestimmung des Morphingehaltes dampft man 50 g safranhaltige Opiumtinktur in gewogener Schale auf 15 g ein, verdünnt alsdann mit Wasser bis zum Gewichte von 38 g, fügt 2 g Natriumsalicylatlösung (1 = 2) zu und filtriert nach kräftigem Umschütteln 32 g der geklärten Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein trockenes Kölbchen ab. Dieses Filtrat mischt man durch Umschwenken mit 10 g Aether und fügt noch 5 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser zu. Alsdann verschliesst man das Kölbchen, schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang kräftig und lässt ihn 24 Stunden lang ruhig stehen. Darauf bringt man zuerst die Aetherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, giebt zu der im Kölbchen zurückgebliebenen, wässrigen Flüssigkeit nochmals 10 g Aether, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Aetherschicht auf das Filter. Nach dem Ablaufen der ätherischen Flüssigkeit giebt man die wässrige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses, sowie das Kölbchen dreimal mit je 5 g mit Aether gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Kölbchen gut ausgelaufen, und das Filter vollständig abgetropft ist, löst man die Morphinkrystalle nach dem Trocknen in 25 cc Zehntel-Normal-Salzsäure, giesst die Lösung in einen Kolben von 100 cc Inhalt, wäscht Filter und Kölbchen sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schliesslich auf 100 cc. Von dieser Lösung misst man hierauf 50 cc in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase ab und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa

1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann soviel Zehntel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blässrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 5,5 ccm und nicht weniger als 4,2 cc Lauge erforderlich sein.“

Vgl. Opium! 50 g Tinktur schliesslich = 40 g Lösung, davon genommen 32 g = 40 g Tinktur. Hieraus Morphin gefällt und in 25 cc  $\frac{1}{10}$  HCl gelöst zu 100 cc. 50 cc hiervon = 20 g Tinktur titriert. Hieraus berechnen sich 12,5—5,5 = 7,0 cc und 12,5—4,2 = 8,3 cc, und daraus 0,19966 = 0,998%, resp. 0,23674 = 1,183% Morphin.

4. **Tinctura Opii simplex.** Einfache Opiumtinktur. Gleiche Vorschrift wie 3!

5. **Cortex Chinae.** Chinarinde. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes übergiesst man 12 g feines, bei 100° getrocknetes Chinarindenpulver in einem Arzneiglas mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, versetzt die Mischung mit 10 cc Natronlauge und lässt sie unter häufigem, kräftigem Umschütteln 3 Stunden lang stehen. Hierauf fügt man 10 cc oder nötigenfalls soviel Wasser zu, bis sich das Chinarindenpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt, und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man alsdann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte derselben ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt alsdann die vereinigten Flüssigkeiten mit 25 cc Zehntel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, fügt die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Hämatoxylin in 1 cc Weingeist zu und lässt unter Umschwenken soviel Zehntel-Normalkalilauge zufließen, bis die Mischung eine gelbliche, beim kräftigen Umschwenken rasch in bläulich-violett übergehende Färbung angenommen hat. Die Menge der hierzu verbrauchten Lauge soll nicht mehr als 4,3 cc betragen.“

Die zu bestimmenden Alkaloide (hauptsächlich Chinin und Chinidin,  $C^{20}H^{24}N^2O^2$ , Cinchonin und Cinchonidin,  $C^{19}H^{22}N^2O$ , sind als gerbsaure Salze in der Rinde enthalten;

sie werden durch die Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Aether-Chloroform übergeführt. Aus der Chloroform-Aetherlösung, die noch fremde Stoffe enthält, werden sie in Salzsäure und Wasser aufgenommen; in der Hälfte dieser Lösung wird dann die überschüssige Säure mit  $\frac{1}{10}$  Lauge zurücktitriert. — Verwendet werden 12g Rindenpulver; das Basengemenge wird in 120g Aether-Chloroform übergeführt. Von dieser Lösung werden 100g = 10g Rindenpulver weiter verarbeitet. Die Basen werden nun in 25cc  $\frac{1}{10}$  Salzsäure aufgenommen und diese Lösung auf 100cc gebracht. In 50cc hievon = 5g Rinde wird die überschüssige Säure zurücktitriert. Es sollen hierbei höchstens 4,3cc  $\frac{1}{10}$  Lauge verbraucht werden, zur Neutralisation der Basen also  $12,5 - 4,3 = 8,2$ cc  $\frac{1}{10}$  Säure erforderlich sein. Chinin und Cinchonidin,  $C^{20}H^{24}N^2O^2$ , haben das Mol.-Gew. 324,32, Cinchonin und Cinchonidin,  $C^{19}H^{22}N^2O$ , das Mol.-Gew. 294,30; nehmen wir das Mittel, so ist dies 309,31, womit wir rechnen könnten. Die Basen sind aber in relativ verschiedenen Mengen vorhanden; Keller nimmt deshalb als mittleres Mol.-Gew. 304. Unter dieser Annahme berechnen sich für 5g Pulver  $8,2 \cdot 0,0304 = 0,24928 = 4,99\%$  als Minimalgehalt. (Bei Annahme von 309,31 würden sich berechnen  $0,25634 = 5,07\%$ .)

6. **Extractum Chinae aquosum.** Wässeriges Chinaextrakt. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes löst man 2g wässeriges Chinaextrakt in einem Arzneiglase in 5g Wasser und 5g absolutem Alkohol. Zu dieser Lösung giebt man 50g Aether und 20g Chloroform, sowie, nach kräftigem Durchschütteln, 10cc Natriumcarbonatlösung (1=3) und lässt die Mischung hierauf unter häufigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Alsdann filtriert man 50g der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte derselben ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5ccm eines Gemisches von 3 Teilen Aether und 1 Teil Chloroform nach und schüttelt alsdann die vereinigten Flüssigkeiten mit 10cc Zehntel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch so viel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser zu 100cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50cc ab, fügt die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Haematoxylin in 1cc Weingeist zu und lässt unter Umschwenken soviel Zehntel-Normal-Kalilauge zufließen, bis die Mischung eine gelbliche,

beim kräftigen Umschwenken rasch in bläulich-violett übergehende Färbung angenommen hat. Die Menge der hierzu verbrauchten Lauge soll nicht mehr als 3,7 cc betragen.“

Vgl. bei *Cortex Chinae*! — 2 g Extrakt liefern 75 g Alkohol-Aether-Petrolätherlösung; hiervon werden 50 g = 1,33 g Extrakt weiter verarbeitet und schliesslich in 10 cc  $\frac{1}{10}$  HCl und Wasser zu 100 cc aufgenommen. 50 cc dieser Lösung = 0,67 g Extrakt werden zur Titration benutzt; sie enthalten 5 cc  $\frac{1}{10}$  HCl; zum Zurücktitrieren sollen höchstens 3,7 cc  $\frac{1}{10}$  KOH verbraucht werden;  $5,0 - 3,7 = 1,3$  cc. Der Minimalgehalt ist also (vgl. oben!)  $1,3 \cdot 0,0304 = 0,039529 = 5,93\%$  (resp.  $1,3 \cdot 0,30931 = 0,4021 = 6,03\%$ ).

7. **Extractum Chinae spirituosum.** Weingeistiges Chinaextrakt. Gleiche Vorschrift! nur sollen zum Zurücktitrieren nicht mehr als 2,3 cc Lauge verbraucht werden. Der Minimalgehalt ist also, da  $5 - 2,3 = 2,7$  cc,  $2,7 \cdot 0,0304 = 0,08208$  g =  $12,31\%$  (resp.  $2,7 \cdot 0,30931 = 0,8351$  g =  $12,53\%$ ).

b. Titration mit  $\frac{1}{100}$  Lauge.

1. **Cortex Granati.** Granatrinde. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes übergiesst man 12 g mittelfein gepulverte, bei  $100^{\circ}$  getrocknete Granatrinde in einem Arzneiglas mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, fügt, nach kräftigem Durchschütteln, 10 cc einer Mischung aus 2 T. Natronlauge und 1 T. Wasser zu und lässt das Gemisch hierauf, unter häufigem kräftigem Umschütteln, 3 Stunden lang stehen. Alsdann versetzt man die Mischung noch mit 10 cc oder nötigenfalls soviel Wasser, bis sich das Granatrindenpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt, und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man von der klaren Chloroform-Aetherlösung 100 g durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in einen Scheidetrichter. Letztere Lösung schüttelt man hierauf mit 50 cc Hundertel-Normal-Salzsäure aus, filtriert diese nach vollständiger Klärung durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc Inhalt, wiederholt das Ausschütteln noch dreimal mit je 10 cc Wasser, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, bringt in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig durchschüttelnd, zufließen, bis die untere wässrige Schicht eine blässrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 11 cc Lauge erforderlich sein.“

In der Granatrinde sind an Gerbsäure gebunden ent-

halten Punicin (= Pelletierin,  $C^8H^{15}NO$ ), Isopunicin ( $C^8H^{15}NO$ ), Methylpunicin ( $C^9H^{17}NO$ ) und Pseudopunicin ( $C^9H^{15}NO$ ). Sie werden durch die Natronlauge in Freiheit gesetzt etc. — 12 g Rinde = 120 g Aetherchloroformlösung; davon verarbeitet 100 g = 10 g Rinde. In 50 cc  $\frac{1}{100}$  Säure und Wasser zu 100 cc aufgenommen; zur Titration verwendet 50 cc = 25 cc  $\frac{1}{100}$  Säure = 5 g Rinde. Zum Zurücktitrieren sollen höchstens 11 cc  $\frac{1}{100}$  Lauge gebraucht werden. Rechnen wir auf Punicin (Mol.-G. 141,19) als das Hauptalkaloid, so haben wir in 5 g Rinde, da 25 — 11 = 14 cc Säure,  $14 \cdot 0,0141 = 0,1974$  g = 0,395 % Alkaloide. Rechnen wir mit dem mittleren Mol.-G. der 4 Alkaloide  $\left(\frac{2 \cdot 141 + 155 + 153}{4}\right) = 147,5$ , so finden wir  $14 \cdot 0,01475 = 0,2065 = 0,413$  %. Gute Rinde enthält mehr, etwa 0,5 — 0,7 %.

2. **Extractum Belladonnae.** Belladonnaextrakt. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes löst man 2 g Belladonnaextrakt in einem Arzneiglase in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol und giebt zu dieser Lösung 50 g Aether und 20 g Chloroform, sowie, nach kräftigem Durchschütteln, 10 cc Natriumcarbonatlösung (1 = 3) und lässt die Mischung, unter häufigem, kräftigem Umschütteln, eine Stunde lang stehen. Alsdann filtriert man 50 g der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte derselben ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen dreimal mit je 5 cc Aether nach und schüttelt alsdann die vereinigten Flüssigkeiten mit 20 cc Hundertel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch so viel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Ansätze durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser bis auf etwa 100 cc. Nach Zusatz von so viel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und 5 Tropfen Jodeosinlösung, lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 13 cc Lauge erforderlich sein.“

Das Extrakt enthält gebundenes Atropin, neben Hyoscyamin, beide  $C^{17}H^{27}NO^3$ ; sie werden durch  $Na^2CO^3$  in Freiheit gesetzt und in Aether-Chloroform aufgenommen. Verwendet werden 2 g Extrakt, die zu 75 g Alkohol-Aether-Chloroformlösung gelöst werden. Hiervon 50 g (= 1,33 g Extr.) in 20 cc.

$\frac{1}{100}$  HCl aufgenommen und zurücktitriert. Es sollen höchstens 13 cc  $\frac{1}{100}$  Lauge gebraucht werden. Daraus berechnet sich, da  $20 - 13 = 7$  cc und das Mol.-G. 289,27 ist, für 1,33 g Extrakt  $7 \cdot 0,28927 = 0,0202489$  g = 1,52% Alkaloid.

3. **Extractum Hyocyami.** Bilsenkrautextrakt. Gleiche Vorschrift, nur werden 10 cc  $\frac{1}{100}$  Säure genommen und sollen zum Zurücktitrieren nicht mehr als 6,5 ccm Lauge erforderlich sein. Enthält Hyocyamin, Atropin etc. Da nur 6,5 cc  $\frac{1}{100}$  Lauge zum Zurücktitrieren gebraucht werden dürfen, haben wir  $3,5 \cdot 0,028927 = 0,01012445$  g = 0,759% Alkaloide.

4. **Semen Strychni.** Brechnuss. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes übergiesst man 15 g mittelfein gepulverte, bei 100° getrocknete Brechnuss in einem Arzneiglase mit 100 g Aether und 50 g Chloroform, sowie nach kräftigem Umschütteln, mit 10 ccm einer Mischung aus 2 T. Natronlauge und 1 T. Wasser und lässt die Masse unter häufigem Schütteln 3 Stunden lang stehen. Alsdann versetzt man die Mischung noch mit 15 cc oder nötigenfalls soviel Wasser, bis sich das Brechnusspulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man alsdann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 10 ccm Zehntel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, bringt sie in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase, fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und 5 Tropfen Jodeosinlösung zu und lässt alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 15,6 cc Lauge erforderlich sein.“

In den Brechnüssen sind an Säuren gebunden vorkommen Strychnin  $C^{21}H^{22}N^2O^2$  (Mol.-G. 334,30) und Brucin  $C^{23}H^{26}N^2O^4$  (Mol.-G. 394,34). Sie werden durch Natronlauge

in Freiheit gesetzt, dann in 10 cc  $\frac{1}{10}$  HCl = 100 cc  $\frac{1}{100}$  HCl aufgenommen. Zurücktitiert wird mit  $\frac{1}{100}$  KOH. — Genommen werden 15 g Pulver und mit 150 g Aether-Chloroform extrahiert. 100 g dieser Lösung = 10 g Pulver werden in Salzsäure und Wasser zu 100 cc gelöst. 50 cc dieser Lösung = 5 g Pulver werden mit  $\frac{1}{100}$  KOH zurücktitiert. Gebraucht werden höchstens 15,6 cc  $\frac{1}{100}$  KOH. Der Berechnung legt man wohl am besten das mittlere Mol.-G. 364,32 zu Grunde. Wir haben dann als Minimalgehalt, da  $50 - 15,6 = 34,4$  cc, in 5 g  $34,4 \cdot 0,0036432 = 0,1253$  g = 2,506% Strychnin + Brucin.

**5. Extractum Strychni.** Brechnussextrakt. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes löst man 1 g Brechnussextrakt in einem Arzneiglase in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol und giebt zu dieser Lösung 50 g Aether und 20 g Chloroform, sowie, nach kräftigem Durchschütteln, 10 cc Natriumcarbonatlösung (1=3) und lässt die Mischung hierauf, unter häufigem, kräftigem Umschütteln, eine Stunde lang stehen. Alsdann filtriert man 50 g der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 50 cc Hundertel-Normal-salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weißem Glase. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 100 cc. Nach Zusatz von soviel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und von 5 Tropfen Jodeosinlösung, lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 18 cc Lauge gebraucht werden.“

Vgl. bei Semen Strychni. Hier wird  $\frac{1}{100}$  HCl und  $\frac{1}{100}$  KOH verwendet; ferner Natriumcarbonat zum Freimachen der Basen. — 1 g Extrakt mit 75 g Alkohol-Aether-Chloroform extrahiert; hievon genommen 50 g = 0,67 g Extrakt, in 50 cc  $\frac{1}{100}$  HCl aufgenommen; zum Zurücktitiern zulässig bis 18 cc  $\frac{1}{100}$  KOH. Wir haben also in 0,67 g Extrakt, da  $50 - 18 = 32$  cc,  $32 \cdot 0,036432 = 0,1166$  g = 17,49% Strychnin + Brucin.

**6. Tinctura Strychni.** Brechnusstinktur. „Zur Be-

stimmung des Alkaloidgehaltes dampft man 50 g Brechnuss-tinktur in einem gewogenen Schälchen auf 10 g ein, bringt diesen Rückstand, unter Nachspülen mit 5 g absolutem Alkohol in ein Arzneiglas und giebt 50 g Aether und 20 g Chloroform, sowie, nach kräftigem Durchschütteln, 10 cc Natriumcarbonatlösung (1 = 3), die zuvor zum weiteren Nachspülen des Verdampfungsrückstandes benutzt war, zu und lässt diese Mischung hierauf, unter häufigem, kräftigem Umschütteln, eine Stunde lang stehen. Alsdann filtriert man 50 g der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 40 cc Hundertel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 100 cc. Nach Zusatz von soviel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und 5 Tropfen Jodeosinlösung, lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässerige Schicht eine blässrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 17 cc Lauge erforderlich sein.“

Vgl. Semen und Extractum Strychni. Man dampfe in einem Erlenmeyer ein und gebe dort gleich die Ausschüttelungsflüssigkeit zu. — 50 g Tinktur = 75 g Alkohol-Aether-Chloroform; davon weiter verarbeitet 50 g = 33,33 g Tinktur. Zur Ueberführung angewendet 40 cc  $\frac{1}{100}$  HCl; zum Zurücktitrieren zulässig 17 cc  $\frac{1}{100}$  KOH. Wir haben also, da 40—17 = 23 cc, in 33,33 g Tinktur  $23 \cdot 0,0036432 = 0,08379$  g = 0,2514% Strychnin + Brucin.

**7. Radix Ipecacuanhae.** Brechwurzel. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes übergiesst man 12 g feines, bei 100° getrocknetes Brechwurzpulver in einem Arzneiglas mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, fügt, nach kräftigem Durchschütteln, 10 cc einer Mischung aus 2 T. Natronlauge und 1 T. Wasser zu und lässt das Gemisch hierauf, unter häufigem, kräftigem Umschütteln, 3 Stunden lang stehen. Hierauf versetzt man die Mischung noch mit 10 cc oder nötigenfalls soviel Wasser, bis sich das Brechwurzpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt, und die darüberstehende Chloro-

form-Aetherlösung sich vollkommen klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man alsdann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc Aether nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 12 cc Zehntel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt dann die gesamte Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, bringt sie in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase und fügt noch etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig durchschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässerige Schicht eine blassrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 20 cc Lauge erforderlich sein.“

Die Brechwurzel enthält als Alkaloid Emetin (vielleicht ein Gemenge von Emetin und Cephaëlin). Es wird durch Natronlauge in Freiheit gesetzt etc. Verwendet wird zur Ueberführung ins Salz  $\frac{1}{10}$  HCl, zurücktitriert mit  $\frac{1}{100}$  KOH. — Genommen 12 g Wurzelpulver, gelöst in 120 g Aether-Chloroform. Genommen dann 100 g Lösung = 10 g Pulver = 100 cc salzsaure Lösung. Davon 50 cc zurücktitriert. Angewandt für 10 g 12 cc  $\frac{1}{10}$  Säure = 120 cc  $\frac{1}{100}$  Säure; auf 5 g also 60 cc  $\frac{1}{100}$  Säure. Zum Zurücktitrieren zulässig bis 20 cc Lauge. Als Formel des Emetins sei die von *Kunze* aufgestellte genommen:  $C^{39}H^{40}N^2O^5$ ; Mol. Gew. 508,48 = 2 HCl. Wir haben also minimal in 5 g Pulver, da  $60 - 20 = 40$  cc  $\frac{1}{100}$  Säure,  $40 \cdot 0,0025424 = 0,101696$  g = 2,034% Alkaloid. Gute Wurzelsorten enthalten 2–3, sogar bis 4%.

8. **Tubera Aconiti.** Aconitknollen. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes übergiesst man 12 g mittelfein gepulverte, bei 100° getrocknete Aconitknollen in einem Arzneiglase mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, sowie nach kräftigem Umschütteln mit 10 cc einer Mischung aus 2 T. Natronlauge und 1 T. Wasser und lässt das Gemisch hierauf, unter häufigem, kräftigem Schütteln, 3 Stunden lang stehen. Alsdann versetzt man die Mischung noch mit 10 cc oder nötigenfalls soviel Wasser, bis sich das Aconitknollenpulver beim kräftigen

Umschütteln zusammenballt, und die darüberstehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man alsdann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 25 cc Hundertel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser durchfeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die ganze Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, bringt sie in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung, lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig durchschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blässrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 8,5 cc Lauge erforderlich sein.<sup>4</sup>

Dem in den Akonitknollen enthaltenen Alkaloid, dem Aconitin, werden verschiedene Formeln zugeschrieben: von *Dunstan*  $C^{33}H^{46}NO^{12}$  (Mol.-G. 647,49), von *Freund*  $C^{34}H^{47}NO^{11}$  (Mol.-G. 645,51) etc. Es wird durch Natronlauge in Freiheit gesetzt etc. — Genommen 12 g Pulver; extrahiert mit 120 g Aether-Chloroform. Davon verwendet 100 g = 10 g Pulver. Aufgenommen in 25 cc  $\frac{1}{100}$  HCl und auf 100 cc gebracht. Davon zur Titration 50 cc = 5 g Pulver = 12,5 cc  $\frac{1}{100}$  HCl. Zur Sättigung zulässig bis 8,5 cc  $\frac{1}{100}$  KOH. Es berechnen sich sonach, da  $12,5 - 8,5 = 4$  cc  $\frac{1}{100}$  HCl,  $4 \cdot 0,0064749 = 0,0258996 = 0,518\%$ , resp.  $4 \cdot 0,0064551 = 0,0258204 = 0,516\%$  Emetin.

### Sonstige Bestimmungen.

1. **Bestimmung des Cocaïns in Folia Coca.** 12 g gepulverte Cocablätter übergiesst man in einem Medicinglase von 250 cc Inhalt mit 120 g Aether, fügt nach ca. 10 Minuten 10 cc Ammoniak hinzu und schüttelt die Mischung wiederholt kräftig um. Nach einer halben Stunde giebt man 20 cc Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf giesst man 100 g der

dunkelgrün gefärbten ätherischen Lösung ab und lässt sie einige Zeit stehen, wobei sich eine geringe Menge feinsten Drogenpulvers und Wassertröpfchen am Boden des Kölbchens ablagern, bringt dann die klare Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt sie zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 cc verdünnter Salzsäure (0,5% HCl) aus. Die saure wässrige Lösung wird nötigenfalls filtriert, im Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht und zweimal mit je 40 cc Aether ausgeschüttelt. Die klare ätherische Lösung wird aus einem tarierten Kölbchen abdestilliert, der Rückstand im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Das Alkaloid hinterbleibt in Form eines fast farblosen, nur schwach gelblichen Firnisses, welcher nach einiger Zeit, allerdings oft erst nach Wochen, in prachtvolle, büschelförmig gruppierte Krystallnadeln übergeht.

Da das Cocaïn eine kräftige alkalische Reaktion besitzt, kann es ohne Schwierigkeiten mit  $\frac{1}{20}$  Normalsalzsäure titriert werden; 1 cc  $\frac{1}{20}$  HCl entspricht 0,01515 Cocaïn =  $C^{17}H^{21}NO^4$ . Man löst den Alkaloidrückstand in 5 cc Alkohol, setzt 15 cc Wasser hinzu, färbt mit einem Tropfen Hämatoxylinlösung (1:100) und lässt Säure bis zur Gelbfärbung zufließen.

Die Blätter enthalten 0,2—0,8% Cocaïn.

**2. Bestimmung des Cornutins in *Secale cornutum*.**  
100 Teile Mutterkornpulver, in nachstehender Weise geprüft, müssen mindestens 0,15 Teile Alkaloid enthalten.

25 g mittelfein gepulvertes Mutterkorn werden mit Petroleumbenzin vom fetten Oel befreit und bei gelinder Wärme getrocknet. Das Pulver wird darauf mit 100 g Aether 10 Minuten lang maceriert und das Gemisch nach Zusatz einer Abreibung von 1 g gebrannter Magnesia mit 20 g Wasser sofort anhaltend und kräftig geschüttelt. Nachdem das Schütteln während einer halben Stunde öfters wiederholt worden ist, werden 80 g der ätherischen Lösung abgegossen und, wenn nötig, zur völligen Klärung einige Stunden beiseite gestellt. Die völlig klare Flüssigkeit wird in einem Scheidetrichter mit 25, 15 und 10 cc halbrozentiger Salzsäure dreimal ausgeschüttelt. Sollten die vereinigten sauren Flüssigkeiten mehr als flockig getrübt sein, so werden dieselben durch Filtrieren, nötigenfalls nach vorherigem Schütteln mit einer geringen Menge durch Salzsäure ausgezogenen und nach dem Auswaschen getrockneten Talkpulvers geklärt, worauf das kleine Filter mit Wasser nachgewaschen wird. Die saure Lösung wird in einem Scheidetrichter mit einem gleichen Raumteil Aether und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ausgeschüttelt, welche Operation mit geringen Mengen Aether noch zweimal wiederholt wird. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten werden in ein genau tariertes Kölbchen filtriert, worauf der Aether aus dem Wasserbade abdestilliert wird. Der Rückstand wird zweimal mit geringen Mengen Aether übergossen und nach dem Verdunsten

desselben der Kolben bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes darf nicht weniger als 0,03 g betragen.

Einige Körnchen des Alkaloidrückstandes lösen sich in 1 cc Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die nach Zusatz einer Spur Eisenchloridlösung rot und nach längerer Zeit bläulich violett wird.

(Arbeiten der Kommission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches. — *Helfenberger Methode*; *Keller*. — Alkaloidgehalt 0,1—0,34%)

**3. Bestimmung des Coffeins in Kaffee und Thee.** 20 g feingemahlene Kaffees, resp. zerkleinerten Thees werden mit 900 g Wasser einige Stunden aufgeweicht und dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers (drei Stunden lang bei Kaffee, anderthalb Stunden bei Thee) vollständig ausgekocht. Man lässt auf 60—80° abkühlen, setzt 75 g Liquor Aluminium acetici Ph. G. IV und unter Umrühren 1,9 g Natriumbicarbonat hinzu, kocht nochmals ca. 5 Minuten und bringt das Gesamtgewicht auf 1020 g. Nun wird filtriert; 750 g des völlig klaren Filtrats, entsprechend 15 g Substanz, werden mit 10 g gefällten, gepulverten Aluminiumhydroxyds und etwas mit Wasser zu Brei ausgeschüttelten Filtrierpapiers unter zeitweisem Umrühren im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird im Wassertrockenschranke völlig ausgetrocknet und im *Soxhlet'schen* Extraktionsapparate 8—10 Stunden lang mit reinem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Der Tetrachlorkohlenstoff, der stets völlig farblos bleibt, wird schliesslich abdestilliert und das zurückbleibende Coffein im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen.

*Hilger* und *Juckenack*. Coffeingehalt im Thee 1,0—4,7%, im Kaffee bis zu 2%.

**4. Bestimmung des Coffeins in Coffeinum citricum.** Wird 1 g Coffeincitrat in 20 cc siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach dem Erkalten wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, so sollen nach dem Verdunsten des letzteren und Trocknen des Rückstandes bei 100° annähernd 0,5 g Coffein zurückbleiben.

(Arzneimittel. Coffeinum citricum ist ein Gemenge von Coffein und Citronensäure.)

**5. Bestimmung des Antipyrins in Salipyryn.** Löst man 0,5 g Salipyryn in 20 cc heissem Wasser, setzt 5 cc Normalkalilauge zu und schüttelt nach dem Erkalten 3 bis 4mal mit je 10 cc Chloroform aus, so muss letzteres beim Verdunsten auf dem Wasserbade mindestens 0,28 g eines Rückstandes hinterlassen, welcher die Eigenschaften des Antipyrins zeigt.

Arzneimittel. — Das Salipyryn = salicyls. Antipyrin enthält nach der Formel  $C^{11}H^{12}N^2O \cdot C^6H^4(OH)COOH$  57,7 T. Antipyrin und 42,3 T. Salicylsäure, 0,5 g also 0,2885 g Antipyrin. — Will man neben Antipyrin auch die Salicyl-

säure bestimmen, so löst man nach *Scholvien* eine gewogene Menge Salipyrin im Scheidetrichter in Wasser, versetzt mit einer gemessenen Menge Normalnatronlauge im Ueberschuss und nimmt das Antipyrin, wie oben in Chloroform auf. Der Auszug wird verdunstet, getrocknet und gewogen. (Prüfung durch Bestimmung des Schmelzpunktes; Fp. 113°.) Die im Scheidetrichter zurückgebliebene Lösung von Natriumsalicylat wird mit Normal-Schwefelsäure zurücktitriert, die Salicylsäure mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten des Aetherauszuges der Schmelzpunkt der Salicylsäure (Fp. 155°) bestimmt.

#### 6. Bestimmung des Digitoxins in *Folia Digitalis*.

28 g der fein gepulverten Fingerhutblätter werden mit 280 g 70% Weingeist 3 Stunden unter öfterem Umschwenken im verschlossenen Kolben maceriert, darauf 207 g des Filtrates (= 20 g Blätter) im Wasserbade auf etwa 25 g eingedampft, mit Wasser in ein Glas von 250 cc gespült und auf das Gesamtgewicht von 222 g gebracht. Zu der trüben Flüssigkeit giebt man 25 g Bleiessig, mischt unter Vermeidung heftigen Schüttelns durch sanftes Umschwenken und filtriert. Zu 132 g des Filtrates setzt man 5 g Natriumsulfat, in 7 g Wasser gelöst, hinzu, lässt das Bleisulfat absitzen und giesst (nach 4—5 Stunden) 130 g der völlig klaren Flüssigkeit (= 10 g *Digitalis*) in einen Scheidetrichter ab. Man setzt dann 2 cc Ammoniak (10%) zu, schüttelt 4—5mal mit je 30 g Chloroform aus, filtriert die vereinigten Ausschüttelungen in ein gewogenes Kölbchen und destilliert das Chloroform aus dem Wasserbade ab. Das als gelblicher Firnis zurückbleibende Rohdigitoxin, das noch etwas Fett u. s. w. enthält, löst man zur Reinigung in 3 g Chloroform und setzt 7 g Aether und 50 g Petroläther zu, worauf das Digitoxin in farblosen Flocken ausfällt; man schüttelt kräftig um, sammelt auf einem kleinen Faltenfilter, spült Kölbchen und Filter mit etwas Petroläther nach, setzt den Trichter mit Filter wieder auf das Kölbchen, bringt den Filterinhalt durch langsames Aufgiessen von heissem absolutem Alkohol völlig in Lösung, verdampft den Alkohol im Wasserbade, übergiesst den Rückstand mit 5 cc Aether, den man im Wasserbade wegkochen lässt, trocknet schliesslich bei 95° und wägt das Digitoxin.

*Keller; Fromme.* Digitoxingehalt nach *Keller* 0,26 bis 0,62, *Fromme* 0,153—0,391%.

(Zur Bestimmung des gleichzeitig vorhandenen Digitonins und Digitalins giebt *Keller* dann die Vorschrift:

Die mit Chloroform ausgeschüttelte wässrige Flüssigkeit wird durch ein mit Wasser benetztes Filter gegossen und im Wasserbade auf ca. 80 g eingedampft, mit 10 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert und nach dem Erkalten mit 0,6 g Tannin, in wenig Wasser gelöst, versetzt, worauf ein reichlicher Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird nun abgegossen, nötigenfalls abfiltriert, worauf Kölbcheninhalt und Filter

mit 10 cc schwach salzsaurem Wasser nachgewaschen werden. Die Tannate werden unter gelindem Erwärmen in einer Mischung von 15 cc Wasser mit 15 cc Alkohol gelöst. Inzwischen reibt man in einer Glasschale 5 g besten, feingeschlammten Lithargyrum mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei an, giebt die Tannatlösung hinzu und dampft unter Umrühren im Wasserbade zur Trockne ein. Der trockene Rückstand wird 3—4mal mit verdünntem Weingeist extrahiert, indem man 10 cc 70%igen Weingeist in die Schale giebt, diese mit einem Uhrglase bedeckt und auf eine kleine Oeffnung des Wasserbades setzt. Man erhitzt nun, bis die Schale mit Alkoholdämpfen erfüllt ist und Tropfen vom Uhrglase in die Schale zurückfließen, worauf man diese vom Dampfbade nimmt, langsam erkalten lässt und dann filtriert. Die Operation wird 3—4mal wiederholt. Das vereinigte Filtrat wird in einem tarierten Glasschälchen zur Trockne eingedampft. Auf das hinterbleibende Digitonin giebt man 5 cc absoluten Alkohol, den man im Wasserbade wegkochen lässt, wodurch man die Masse leichter trocken erhalten kann; sie stellt einen halb krystallinischen Firnis dar.

Behufs Bestimmung des Digitalins giebt man zu der vom Digitonintannate abfiltrierten Flüssigkeit 1 g in wenig Wasser gelösten Tannins und setzt hierauf  $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$  ihrer Gewichtsmenge reiner konz. Salzsäure (1,19) hinzu, worauf neuerdings die Ausscheidung eines Tannates erfolgt, das man auf einem Filter sammelt. Man trocknet das Filter soweit wie möglich zwischen Filtrierpapier, bringt den Niederschlag in ein Becherglas und löst ihn in ca. 50 g 70%igem Alkohol. Die Tannatlösung gießt man wieder in ein Kölbchen, setzt 5 g mit Weingeist angeriebenen Bleicarbonates hinzu und digeriert im Wasserbade, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr bemerkbar ist und die Flüssigkeit nur noch sehr schwach sauer reagiert. Dann lässt man absitzen, gießt die Flüssigkeit ab, wäscht mit verdünntem Weingeist aus und filtriert. Die Tannatlösung giebt man zu 5 g mit Wasser angeriebenem Bleioxyd und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand extrahiert man mehrmals mit absolutem Alkohol, dampft die Lösung im Glasschälchen zur Trockne ein und nimmt ihn nochmals mit absolutem Alkohol auf. Die Lösung hinterlässt dann nach dem Verdunsten das Digitalin als blassgelben Firnis.)

7. **Tinctura Digitalis.** Man dampft 200 g der Tinktur im Wasserbade auf 20 cc ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, ergänzt auf 222 g und verfährt, wie oben.

8. **Bestimmung des Strophanthins in Samen Strophanthi.** 8 g der möglichst fein zerquetschten oder gestossenen Samen giebt man auf einen durch Watte lose verschlossenen Trichter und entfettet möglichst durch Petroläther. Nach dem Verdunsten des anhängenden Petroläthers maceriert man mit 80 g absolutem Alkohol 10 Stunden in verschlossener

Flasche unter öfterem Umschütteln, filtriert 50,3 g (= 5 g Samen) ab, verdampft im Porzellanschälchen im Wasserbade, löst den Rückstand in 8 g Wasser, setzt 3 Tropfen Bleiessig zu, filtriert, Filter und Schälchen mit Wasser gut nachwaschend, und setzt 6 g frisches Schwefelwasserstoffwasser zu. Nach tüchtigem Umschütteln und einigem Stehen wird filtriert, Filter und Kölbchen nachgewaschen, in einem tarierten Schälchen im Wasserbade eingedampft, bei 95° getrocknet und gewogen. Die erhaltene Menge mit 20 multipliziert, giebt den Prozentgehalt der Samen an Strophanthin.

**9. Bestimmung des Glycyrrhizins in Succus Liquiritiae depuratus.** 5 g Extrakt löst man in 50 cc Wasser, filtriert die Lösung und versetzt das Filtrat mit 3 cc Acidum sulfuricum dilutum. Den entstandenen Niederschlag sammelt man auf einem kleinen Filter und wäscht ihn gut aus. Man löst ihn dann in Ammoniak, dampft die Lösung in gewogenem Schälchen ein und trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

(Kremel.) Grenzwerte nach Dieterich: 13,18—20,71%.

#### Bestimmung des Harzgehaltes der Tubera Jalapae.

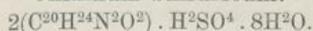
„100 T. Jalapenwurzel sollen, in der bei Resina Jalapae angegebenen Weise geprüft, mindestens 9 T. Jalapenharz enthalten“.

„1 T. grob gepulverte Jalapenwurzel wird mit 4 T. Weingeist 24 Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln bei 35—40° ausgezogen und dann ausgepresst. Der Rückstand wird in gleicher Weise mit 2 T. Weingeist behandelt.

Von den gemischten und filtrierten Auszügen destilliert man den Weingeist ab und wäscht das zurückgebliebene Harz mit warmem Wasser, bis sich letzteres nicht mehr färbt. Das Harz wird dann im Wasserbade unter Umrühren ausgetrocknet, bis es nach dem Erkalten zerreiblich ist“.

#### Prüfung der Chininverbindungen auf Nebenalkaloide.

##### Chininum sulfuricum.



a. 2 g Chininsulfat, welches bei 40—50° völlig verwittert ist, übergiesse man in einem Probierröhre mit 20 cc destilliertem Wasser und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60—65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probierröhre in Wasser von 15° und lasse es, unter häufigem Schütteln 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtriere man durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 cc des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probierröhre und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hiezu

erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 cc betragen.

Arzneibuch. Da das Chininsulfat häufig Sulfate der Nebenalkaloide enthält, wird es in obiger Weise nach *Kerner* und *Weller* geprüft.

Die Begleiter des Chininsulfates sind, wenn auch nur in geringer Menge, die Sulfate von Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin. Diese sind in Wasser leichter löslich als Chininsulfat und zwar ist die Löslichkeit bei 15° folgende: Chininsulfat 1:800, Chinidinsulfat 1:110, Cinchonidinsulfat 1:98, Cinchoninsulfat 1:54. — Diese das Chinin begleitenden Nebenalkaloide sind ferner in Ammoniak schwerer löslich als Chinin. — Auch muss daran erinnert werden, dass Chinin in Aether leichter löslich ist, als die genannten Nebenalkaloide.

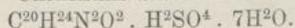
Im Anschlusse seien auch die *Schaefer'sche* Oxalatprobe und die *de Vry'sche* Chromatprobe angeführt, die auf der Schwerlöslichkeit des Chininoxalates, bezw. Chininchromates beruhen.

b. 1 g kryst. Chininsulfat wird in ein kleines tariertes Kölbchen gebracht und in 35 cc Wasser in der Siedhitze gelöst. Dann wird eine Lösung von 0,3 g neutralem Kaliumoxalat in 5 cc Wasser zugefügt und der Kolbeninhalt durch Wasserzugabe auf 41,3 g wieder ergänzt. Man stellt das Kölbchen unter bisweiligem Umschütteln in Wasser von 20° C. und filtriert nach 1/2 Stunde durch Glaswolle ab. Giebt man zu 10 cc des Filtrates einen Tropfen Natronlauge, so darf im Verlaufe einiger Minuten keine Trübung entstehen.

c. 1 g Chininsulfat wird in 45 cc kochenden Wassers gelöst. Hierzu giebt man 0,25 g reines neutrales Kaliumchromat und kühlt die Flüssigkeit auf 15° ab. Man lässt eine Stunde stehen, filtriert vom auskrystallisierten Chininchromat ab und wäscht mit etwas Wasser nach, bis das Filtrat 45 cc beträgt. Zu 10 cc der abfiltrierten Lösung giebt man 1 Tropfen Natronlauge oder soviel, dass die Mischung gegen Phenolphthaleinpapier alkalisch reagiert. Es soll eine klare Lösung entstehen, die sich auch beim Erwärmen auf 50° C. nicht trübt.

Im Anschluss sind dann auch die Vorschriften für die sonstigen Chininsalze gegeben, bei denen die *Kerner'sche* Methode der Säure des Salzes entsprechend abgeändert erscheint.

#### Chininum bisulfuricum.



2 g Chininbisulfat löse man durch gelindes Erwärmen in einem Probirrohre in 20 cc Wasser auf, neutralisiere diese Lösung genau mit Normalkalilauge und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60—65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probirrohr in Wasser von 15° und lasse es unter häufigem Um-

schütteln 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtriere man durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 cc des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probierrohr und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Flüssigkeit darf nicht mehr als 4 cc betragen.

(Arzneimittel. Das Bisulfat wird durch die Normalkalilauge in das neutrale Sulfat übergeführt.)

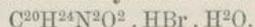
#### Chininum hydrochloricum.



2 g Chininhydrochlorid werden in einem erwärmten Mörser in 20 cc Wasser von 60° gelöst; die Lösung werde mit 1 g zerriebenen, unverwittertem Natriumsulfat versetzt, und die Masse gleichmäßig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten bleibe die Masse, unter zeitweiligem Umrühren, eine halbe Stunde bei 15° stehen; hierauf werde durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser filtriert und von dem 15° zeigenden Filtrate 5 cc in einem trockenen Probierrohre mit Ammoniakflüssigkeit von 15° versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 cc betragen.

(Arzneibuch. Durch das Natriumsulfat wird das Hydrochlorid in das Sulfat übergeführt.)

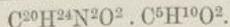
#### Chininum hydrobromicum.



2 g Chininhydrobromid werden in einem erwärmten Mörser in 20 cc heissem Wasser gelöst; die Lösung wird mit 1 g zerriebenen unverwittertem Natriumsulfat versetzt und die Masse gleichmäßig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten bleibe die Masse, unter zeitweiligem Umrühren, eine halbe Stunde bei 15° stehen; hierauf werde durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser filtriert; von dem 15° zeigenden Filtrate werden 5 cc mit Ammoniakflüssigkeit von 15° versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Hierbei dürfen nicht mehr als 5 cc Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden.

(Arzneimittel. — Durch das Natriumsulfat wird das Hydrobromid in das Sulfat verwandelt.)

#### Chininum valerianicum.

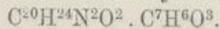


2 g Chinivalerianat werden mit 1 g Ammoniumsulfat innig gemischt, mit 20 g Wasser von höchstens 40° zerrieben

und 2 Stunden lang stehen gelassen. Nachdem die erkaltete Mischung noch eine Stunde lang bei 15° gestanden hat und mehrmals agitiert worden ist, wird durch ein Filter von 7 cm Durchmesser gegossen. 5 cc des Filtrats, in ein trockenes Probierrohr gebracht, sollen, mit 4 cc Ammoniakflüssigkeit gemischt und geschüttelt, eine klare Lösung liefern.

(Arzneimittel. — Das Valerianat wird durch Ammoniumsulfat in das Sulfat verwandelt.)

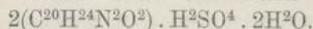
#### **Chininum salicylicum.**



2 g Chininsalicylat werden in 10 cc Wasser suspendiert; die Mischung werde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Den Verdampfungsrückstand der abgehobenen Aetherschichten löse man in der 20fachen Menge Weingeist, neutralisiere diese Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure und verdampfe die Mischung im Wasserbade. Den zerriebenen Verdunstungsrückstand übergiesse man alsdann in einem Probierröhrchen mit 20 cc Wasser und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60—65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probierrohr in Wasser von 15° und lasse es unter häufigem Schütteln 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtriere man durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 cc des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probierröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 cc betragen.

(Arzneimittel. — Das Chinin wird hier zunächst als Base isoliert, dann ins Sulfat übergeführt.)

#### **Chinidinum sulfuricum.**



0,5 g Chinidinsulfat werde mit 10 cc Wasser auf etwa 60° erhitzt, die Lösung mit 0,5 Kaliumjodid versetzt, die Mischung unter zeitweiligem Umrühren erkalten gelassen und hierauf nach einstündigem Stehen filtriert. Das Filtrat werde auf Zusatz eines Tropfens Ammoniakflüssigkeit nicht oder doch nur äusserst schwach getrübt. — Wird die wässrige, mit Hilfe von etwas verdünnter Schwefelsäure bereitete Chinidinsulfatlösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und hierauf die Mischung mit einem gleichen Volum Aether geschüttelt, so entstehe eine klare Lösung des ausgeschiedenen Alkaloids.

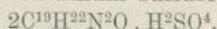
In der 20fachen Menge Chloroform löse sich das Chininsulfat vollständig auf.

Arzneimittel. Durch Kaliumjodid wird Chinidin als

Hydrojodid gefällt. Trübung durch Ammoniak weist dann hin auf Chinin, Cinchonin und Cinchonidin. — Beim Schütteln mit Aether würde Cinchonin, sowie (in grösseren Mengen) Cinchonidin sich an der Berührungsschicht als weisse, pulverige Abscheidung zu erkennen geben.

Beim Lösen in Chloroform werden Chinin- und Cinchonidinsulfat ungelöst bleiben.

#### Cinchonidinum sulfuricum.



1 g Cinchonidinsulfat sei in 8 cc eines Gemisches von 2 Raumteilen Chloroform und 1 Raumteil absoluten Alkohols vollständig löslich. — 0,5 g Cinchonidinsulfat werden mit 20 cc Wasser bis 60° digeriert, zu der Lösung werden 1,5 g Kaliumnatriumtartrat zugefügt, die Mischung hierauf, unter häufigem Umschütteln, erkalten gelassen und nach einstündigem Stehen bei 15° filtriert. Fügt man zu dem Filtrate alsdann einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit, so trete keine oder doch nur eine äusserst schwache Trübung ein.

Arzneimittel. Durch das Seignettesalz wird das Cinchonidin als Tartrat gefällt. Durch Ammoniak würde im Filtrate Chinin, Cinchonin oder Chinidin gefällt werden.

#### Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oel in Früchten etc.

a. 10 g der fein zerstoßenen Früchte destilliert man solange mit Wasserdämpfen, bis das aus dem Destillierrohr kommende Wasser keinen Geruch mehr zeigt (circa 500 cc). Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz und lässt 24 Stunden stehen. Das so ausgeschiedene Oel wird mit 50 cc Aether durch Ausschütteln im Scheidetrichter gelöst und der Aether vor der Verdunstung über ein wenig scharf getrocknetes Kochsalz filtriert. Man spült mit 20 cc Aether nach und überlässt der Selbstverdunstung, indem man das Becherglas mit einem mit kleinen Löchern versehenen Filterpapier überbindet. Nachdem der Aether verdunstet ist, trocknet man noch 12 Stunden im Exsiccator und wägt. (*Helpfenberger Methode*; von *K. Dieterich* für *Fruet. Foeniculi* gegeben.)

b. 10 g werden in einen Kolben (von circa 250 cc Inhalt) gewogen, dessen Stopfen doppelt durchbohrt ist; durch die eine Oeffnung des Stopfens geht ein mit einem Wasserdestillationskolben in Verbindung stehendes, bis auf den Boden des die Substanz enthaltenden Kölbchens gehendes, gebogenes Glasrohr; die andere Oeffnung enthält ein im Winkel von etwa 130° gebogenes Glasrohr, das mit einem kleinen, fast senkrecht stehenden *Liebig'schen* Kühler verbunden ist. Zu der Substanz im Kölbchen giebt man etwa 10 cc Wasser, lässt (vielleicht über Nacht) aufquellen und leitet nun so lange Wasserdampf

durch, als noch ätherisches Oel übergeht. Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz, giebt in einen Schütteltrichter und schüttelt viermal mit Aether aus; den Aether lässt man an der Luft verdunsten und trocknet das Oel im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure. (Von Röttger zur Gewürzprüfung empfohlen.)

c. Gehalt einiger Drogen an ätherischem Oel:

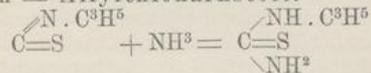
|                  |                                    |                       |                                    |
|------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| Fruct. Cardamomi | 3—5 %                              | Fruct. Carvi, deutsch | 3—4 %                              |
| Cubebae          | 8—18 %                             | " " holl.             | 5—6 %                              |
| Caryophylli      | 20 %                               | Fruct. Foeniculi      | 5 %                                |
| Fruct. Ajowan    | 2—3 %                              | Piper album           | 2—2,3 %                            |
| Fruct. Anethi    | 3—4 %                              | Piper nigrum          | 1,7—1,9 %                          |
| " Anisi          | 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> —3 % | Rhiz. Calami          | 2—2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> %  |
|                  |                                    | Rhiz. Zingiberis      | 2—2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> %. |

### Senfölbestimmungen.

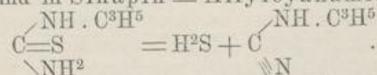
Solche sind im Arzneibuche aufgenommen für Oleum Sinapis, Semen Sinapis, Charta sinapisata, Spiritus Sinapis und Spiritus Cochlearii.

1. **Oleum Sinapis.** Senfö. „5 cc einer Lösung des Senföls in Weingeist (1 = 50) werden in einem 100 cc fassenden Messkolben mit 50 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und 10 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und gut bedeckt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Auffüllen bis zur Marke sollen auf 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung 16,6—17,2 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein.“

Das Senfö = Allylsenfö liefert mit Ammoniak Thiosinamin = Allylthioharnstoff:



Dieser wird durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung entschwefelt und in Sinapin = Allylcyanamid übergeführt:



Der Schwefelwasserstoff fällt eine dem Senfö äquivalente Menge von Schwefelsilber; wieviel Silber aus der Lösung gefällt wurde, findet man durch Zurücktitrieren des Filtrates nach der *Volhard'schen* Methode. (Vgl. Massanalyse!)

Zur Bestimmung sind erforderlich:

1.  $\frac{1}{10}$  Silbernitratlösung (vgl. Massanalyse!)
2. Salpetersäure, 25%ig, sp. G. 1,153. Chlorfrei!
3. Ammoniakflüssigkeit, 10%ig, sp. G. 0,960. Chlorfrei!
4.  $\frac{1}{10}$  Ammoniumrhodanidlösung (Liquor Ammonii)

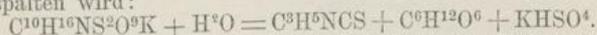
rhodanati volumetricus). „Sie soll 7,618 g Ammoniumrhodanid im Liter enthalten.“ (Vgl. Massanalyse!)

5. Ferriammoniumsulfatlösung. „Bei Bedarf ist 1 T. Ferriammoniumsulfat in einem Gemisch von 8 T. Wasser und 1 T. verdünnter Schwefelsäure zu lösen“.

Die Ausführung der Senfölbestimmung ist oben genau genug angegeben; es wird 1 g Senföl mit 49 g Weingeist gemischt und davon 5 cc genommen. — Zur Titration wird die Hälfte des Filtrates (50 cc) verwendet; zum Zurücktitrieren sollen 16,6—17,2 cc Rhodanlösung erforderlich sein, für das ganze Filtrat also 33,2—34,4 cc. Genommen 50 cc Silberlösung; zur Entschwefelung also verbraucht 16,8—15,6 cc. 1 Senföl = 99,15 verbraucht 2 Silbernitrat; also 1 cc  $\frac{1}{10}$  AgNO<sup>3</sup> = 0,0049575 g Senföl. 16,8 cc = 0,083286 g; 15,6 cc = 0,077337 g. Die angegebene Lösung von Senföl in Spiritus hat das sp. G. 0,835; obige Mengen sollen also in 0,0835 des angewendeten Senföles enthalten sein; haben sonach 92,6—99,7% reines Senföl.

2. **Semen Sinapis.** Senfsamen. „Zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Senföl werden 5 g gepulverter Senfsamen in einem Kolben mit 100 cc Wasser von 20—25° über-gossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 2 Stunden lang stehen, setzt alsdann dem Inhalt 20 cc Weingeist und 2 cc Olivenöl zu und destilliert ihn unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergehenden 40—50 cc werden in einem 100 cc fassenden Messkolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 20 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. 50 cc des klaren Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 7,2 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanid-lösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.“

In den Senfsamen ist enthalten das Glucosid Sinigrin (= Myrons. Kalium) C<sup>10</sup>H<sup>16</sup>NS<sup>2</sup>O<sup>9</sup>K, das bei Gegenwart von Wasser durch das gleichzeitig vorhandene Ferment Myrosin in Allylsenföl, Traubenzucker und Kaliumbisulfat gespalten wird:



Ist diese Zersetzung vor sich gegangen, so setzt man zur Unterbrechung der Fermentwirkung Alkohol, zum Verhüten des Schäumens Olivenöl zu und destilliert etc., wie angegeben. (Vgl. Oleum Sinapis!) — Von dem schliesslich 100 cc betragenden Destillate sollen 50 cc nicht mehr als 7,2 cc  $\frac{1}{10}$  Rhodanlösung verbrauchen. Wir haben also in 5 g Senfsamen, da 10—7,2 = 2,8 cc, 2. 2,8. 0,0049575 = 0,027762 g = 0,555% Senföl.

3. **Charta sinapisata.** Senfpapier. „Zur Bestimmung

des Gehaltes an ätherischem Senföl werden 100 qcm in Streifen geschnittenes Senfpapier in einem Kolben mit 50 cc Wasser von 20—25° übergossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 10 Minuten lang stehen, setzt alsdann dem Inhalte 10 cc Weingeist und 2 cc Olivenöl zu und destilliert ihn unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergegangenen 20—30 cc werden in einem 100 cc fassenden Messkolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 10 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. 50 cc des farblosen Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 3,8 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.“

Vgl. oben Semen Sinapis. Zugesezt 10 cc  $\frac{1}{10}$  AgNO<sub>3</sub>; für die Hälfte zum Zurücktitrieren gebraucht 3,8 cc  $\frac{1}{10}$  Rhodanlösung. Wir haben also, da  $5 - 3,8 = 1,2$  cc, in 100 qcm Senfpapier  $2,4 \cdot 0,0049575 = 0,011898$  g Senföl.

Will man auch die Senfmehlmenge bestimmen, so löst man durch vorsichtiges Schaben mit einem Messer das Senfmehl von 100 qcm ab und wägt.

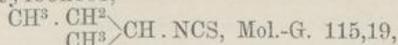
**4. Spiritus Sinapis.** Senfspiritus. „5 cc Senfspiritus werden in einem 100 cc fassenden Messkolben mit 50 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und 10 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und gut bedeckt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Auffüllen bis zur Marke sollen auf 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, 16,6—17,2 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein.“

Vgl. Oleum Sinapis! Senfspiritus enthält 1 T. Senföl auf 49 T. Weingeist; die Bestimmung entspricht also genau der von Senföl selbst. Zum Zurücktitrieren sollen ausserdem gebraucht werden 16,6—17,2 cc  $\frac{1}{10}$  Rhodanammon. Spec. G. des Senfspiritus = 0,835. 5 cc = 4,175 g. Es enthalten also 5 cc =  $4,175 \cdot 0,0049575 = 0,097337$  g = 1,8524%, resp.  $16,8 \cdot 0,0049575 = 0,083286$  g = 1,9948% reines Senföl.

**5. Spiritus Cochleariae.** Löffelkrautspiritus. „50 cc Löffelkrautspiritus werden in einem 100 cc fassenden Messkolben mit 10 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und 5 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und gut bedeckt 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Auffüllen bis zur Marke sollen auf 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 3 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, 2,2—2,5 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein.“

Der aus Löffelkraut hergestellte Spiritus enthält sekun-

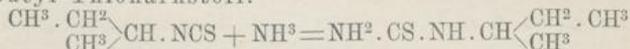
däres Butylsenföl,



das hier analog dem Allylsenföl der vorgehenden Präparate bestimmt wird. — Von 100 Lösung = 10 cc  $\frac{1}{10}$  AgNO<sup>3</sup> = 50 cc Senfspiritus werden titriert 50 cc = 5 cc  $\frac{1}{10}$  AgNO<sup>3</sup> = 25 cc Spiritus. Gebrauchet werden 2,2—2,5 cc  $\frac{1}{10}$  Rhodanlösung. Wir haben also, da 5—2,5 = 2,5 cc, 5—2,2 = 2,8 cc, in 25 cc Spiritus 2,5 · 0,0057595 = 0,01439875 g, resp. 2,8 · 0,0057595 = 0,0161266 g Butylsenföl, d. h. in 100 cc 0,057595 g resp. 0,0645064 g.

„50 cc Löffelkrautspiritus werden mit 10 cc Ammoniakflüssigkeit in einem Kolben mit aufgesetztem Trichter einige Stunden lang im Wasserbade erwärmt und darauf zur Trockene eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und nach dem Filtrieren auf einem Uhrglase verdunstet. Der Schmelzpunkt der reinsten ausgeschiedenen Krystalle liegt zwischen 125—135°.“

Sekundäres Butylsenföl liefert mit Ammoniak sek. Butyl-Thioharnstoff:



vom Schmp. 136—137°. Das künstliche Löffelkrautöl ist Isobutylsenföl und liefert einen Thioharnstoff vom Schmp. 93° 5. — Es soll also die Richtigkeit der Darstellung des Spiritus aus Löffelkraut konstatiert werden.

### Sonstige Bestimmungen ätherischer Oele.

1. **Bestimmung von Blausäure und Benzaldehyd im Bittermandelwasser.** a. Die Bestimmung der Blausäure erfolgt nach der Vorschrift des Arzneibuchs (vgl. Massanalyse pag. 113).

b. Zur Bestimmung des Benzaldehyds erwärmt man nach *Denner* 10 g Bittermandelwasser eine halbe Stunde lang im Wasserbade mit der gleichen Menge einer 10 g Phenylhydrazin in 1 l ganz verdünnter Essigsäure enthaltenden Lösung, filtriert das gebildete Benzylidenphenylhydrazon nach 12stündigem Stehen an kühlem Orte ab, trocknet und wägt. Das Gewicht des erhaltenen Niederschlages, mit 0,5408 multipliziert, ergibt die Menge an Benzaldehyd.

(Es entsteht nach  $\text{C}^6\text{H}^5\text{COH} + \text{H}^2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 = \text{H}^2\text{O} + \text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$  das Benzylidenphenylhydrazon; Fp. 152°).

2. **Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl.** In einem ca. 150 cc fassenden tarierten Becherglase werden 5 g Nelkenöl mit 20 g Natronlauge (15%) übergossen und 6 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Man schüttelt kräftig um, wobei eine starke Erwärmung stattfindet, bis das Reaktionsgemisch gleichmässig verteilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich nach wenigen

Minuten. Nach dem Erkalten fügt man 50 cc Wasser hinzu, erwärmt, bis der krystallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und lässt abermals erkalten. Man filtriert nun die überstehende klare Flüssigkeit durch ein bei 101° getrocknetes und gewogenes Filter von 9 cm Durchmesser ab, übergießt den im Becherglase zurückgehaltenen Krystallkuchen von neuem mit 50 cc Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen des Esters wiederum auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten und wiederholt das Auswaschen in gleicher Weise nochmals mit 50 cc Wasser. Das überschüssige Natron, sowie das Natriumsalz sind dann entfernt. Das noch feuchte Benzoyl-eugenol wird im Becherglase mit 25 cc Alkohol (90 Gew. %) übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist, und das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases so lange fortgesetzt, bis das Benzoyl-eugenol in feinkrystallinischer Form auskrystallisiert ist; das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den krystallinischen Niederschlag auf das Filter und lässt das Filtrat in einen graduierten Cylinder einlaufen. Es werden bis gegen 20 cc desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man drängt die auf dem Filter noch im Krystallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit soviel Alkohol (90 %) nach, dass das Filtrat im Ganzen 25 cc beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlage in das Wäggläschen, in dem das Filter getrocknet und gewogen wurde, und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht.

*Thoms.* — Durch Benzoylchlorid wird das Eugenol,  $C^6H^3(C^3H^5)(OCH^3)OH$ , in Benzoyleugenol,  $C^6H^3(C^3H^5)(OCH^3)OCOC^6H^5$ , übergeführt. — Das im Nelkenöl gleichzeitig vorhandene Sesquiterpen wird durch das Behandeln mit Alkohol beseitigt. — 25 cc 90 % Alkohol lösen bei 17° 0,55 g Benzoyleugenol. Der Prozentgehalt des Nelkenöls berechnet sich sonach für obige 5 g nach der Formel  $\frac{4100(a + 0,55)}{67b}$ ,

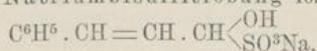
worin a die gefundene Menge des Esters, b die angewandte Menge Oel bezeichnet. — *Thoms* fand 76,8—90,64 %.

Hier ist daran zu erinnern, dass das *Oleum caryophyllorum* der Pharmac. IV Eugenol an und für sich ist: „Der sauerstoffhaltige Anteil des ätherischen Oeles der Gewürznelken.“

**3. Prüfung des Zimmtöles.** „Erwärmt man eine Mischung aus 5 cc Zimmtöl und 45 cc Natriumbisulfitlösung unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang im Wasserbade, so sollen nicht mehr als 1,5 cc Zimmtöl ungelöst bleiben.“

Das ätherische Zimmtöl besteht der Hauptmenge nach, bis zu 80 % und mehr, aus Zimmtaldehyd,  $C^6H^5 \cdot CH = CH \cdot COH$ . Ausserdem sind kleine Mengen von Sesquiterpenen,  $C^{15}H^{24}$ , Zimmtsäure, aromatischen Estern etc. vorhanden.

Es wird vielfach verfälscht, deshalb hat das Arzneibuch diese Prüfung aufgenommen, die darauf beruht, das der Zimmtaldehyd sich in Natriumbisulfitlösung löst zu



während die Nichtaldehyde ungelöst bleiben.

Genommen wird die Natriumbisulfitlösung des Arzneibuches die in 100 T. etwa 30 T. Bisulfit enthält. Verwendet werden 50 cc Kölbchen mit langem, auf CC. graduiertem Halse. Man bringt 5 cc Oel mit einer Pipette in das Kölbchen, dann fügt man unter Umschütteln in kleinen Mengen die 45 cc Bisulfitlösung zu, indem man immer wartet, bis die festwerdende Masse sich wieder verflüssigt hat. Man lässt schliesslich erkalten und die nicht gelösten Teile in den graduierten Kolbenhals aufsteigen. — Es sollen höchstens 1,5 cc = 30 T. des Oeles ungelöst bleiben, der Aldehydgehalt also mindestens 70 T. betragen.

4. **Bestimmung des Vanillins in der Vanille.** 3 g Vanille werden fein zerschnitten und mit Seesand zerrieben im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit Aether extrahiert. Den erhaltenen Auszug schüttelt man wiederholt mit je 5 cc gesättigter, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Natriumbisulfitlösung aus; die vereinigten Bisulfitlösungen versetzt man allmählich mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss. Hat die Entwicklung von schwefliger Säure nachgelassen, so verdränge man den Rest derselben durch Einleiten von gewaschener Kohlensäure in die Flüssigkeit und schüttle diese schliesslich mit Aether aus. Aus dem ätherischen Auszuge destilliere man die Hauptmasse des Aethers bei möglichst niedriger Temperatur ab, bringe den Rest der Lösung (unter Nachspülen mit Aether) in ein gewogenes Glasschälchen, lasse den Aether verdunsten und wäge den Rückstand unter Trocknen über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht.

(Haarmann und Tiemann; Denner. — Das Vanillin = Methylprotocatechualdehyd,  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})(\text{OCH}^3)\text{COH}$ , verbindet sich als Aldehyd mit dem Natriumbisulfit und wird dann durch die Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt. — Tiemann und Haarmann fanden in Vanille 1,69 bis 2,75 % Vanillin; Denner bestimmte den Gehalt einer in Deutschland kultivierten Vanille zu 4,3 %.)

5. **Prüfung des Lavendelöles.** „1 g Lavendelöl wird mit 10 cc weingeistiger Halbnormal-Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten, unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung, mit Halbnormal-Salzsäure bis zur Entfärbung titriert; hierzu sollen höchstens 7 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung siehe später bei „Fette und fette Oele“. — Der wertvollste Bestandteil des Lavendelöles ist Linaloolacetat  $\text{C}^{10}\text{H}^{17} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}^3$ , Mol.-G. 196,2, dessen Menge

durch Verseifung (Bestimmung der Verseifungszahl = *Köttstorfer'schen Zahl*) hier bestimmt werden soll. — Angewandt für 1 g Oel 10 cc  $\frac{1}{2}$  Normalkali; zum Zurücktitrieren zulässig 7 cc  $\frac{1}{2}$  Normalsalzsäure. Zur Verseifung im Minimum erforderlich 3 cc  $\frac{1}{2}$  KOH = 0,08424 g KOH = 84,24 Verseifungszahl.  $1 \text{ cc} \cdot \frac{1}{2} \text{ KOH} = \frac{0,196,2}{2} = 0,0981 \text{ g Linaloolacetat}$ ; also verlangt in 1 g Oel  $3 \cdot 0,0981 = 0,2943 \text{ g} = 29,43 \%$  Acetat. Der Gehalt schwankt von mindestens 30% bei guten Oelen bis zu 40%.

**6. Prüfung des Thymianöles.** „Man schüttelt 5 cc Thymianöl mit 30 cc einer Mischung aus 10 cc Natronlauge und 20 cc Wasser in einem graduierten Mischcylinder kräftig durch und lässt solange stehen, bis die Laugenschicht klar geworden ist; die darauf schwimmende Oelschicht soll nicht mehr als 4 cc betragen.“

Das Thymianöl enthält als wichtigsten Bestandteil Thymol  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)\text{C}^3\text{H}^7(\text{OH})$  neben Kohlenwasserstoffen; neben Thymol ist zuweilen das isomere Carvacrol vorhanden. Thymol (eventuell auch Carvacrol) löst sich als Phenol in der Natronlauge auf; die Kohlenwasserstoffe bleiben ungelöst. Die Thymolmenge wechselt sehr; sie soll obiger Vorschrift entsprechend mindestens 20% betragen.

**7. Prüfung des Kresols.** „10 cc rohes Kresol, mit 50 cc Natronlauge und 50 cc Wasser in einem 200 cc fassenden Messcylinder mit Stöpsel geschüttelt, dürfen nach längerem Stehen nur wenige Flocken abscheiden. Setzt man alsdann 30 cc Salzsäure und 10 g Natriumchlorid hinzu, schüttelt und lässt darauf ruhig stehen, so sammelt sich die ölartige Kresolschicht oben an; diese soll 8,5—9 cc betragen.“

Das Cresolum crudum des Arzneibuches enthält neben geringen Mengen von Phenol (Carbolsäure) in der Hauptmenge die drei isomeren Kresole  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)(\text{OH})$ , dann geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen etc. Die Kresole (neben dem bischen Phenol) lösen sich in Natronlauge als Kresolnatron auf, Kohlenwasserstoffe würden ungelöst bleiben. Durch Salzsäure wird aus dem Kresolnatron das Kresol wieder in Freiheit gesetzt; es wird, da es in Wasser nicht unlöslich ist, schliesslich durch Kochsalz ausgesalzen. — Es werden 8,5—9 cc Abscheidung verlangt; das rohe Kresol ist wasserhaltig, dann ist Kresol auch in Wasser, wie angegeben, etwas löslich.

**8. Balsamum Copaivae.** Copaivabalsam. „Eine Lösung von 1 g Copaivabalsam in 50 cc Weingeist wird, nach Zusatz von 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung, mit weingeistiger Halbnormal-Kalilauge bis zur Rötung versetzt; hierzu sollen nicht weniger als 2,7 und nicht mehr als 3 cc Lauge erforderlich sein. Darauf fügt man der Mischung weitere 20 cc weingeistiger Halbnormal-Kalilauge hinzu, erhitzt die gesamte

Flüssigkeit eine Viertelstunde lang im Wasserbade und titriert mit Halbnormal-Salzsäure; zum Neutralisieren der überschüssigen Kalilauge sollen mindestens 19,7 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung siehe später bei „Fette und fette Oele“! — Der Copaivabalsam ist eine Auflösung von sauren und indifferenten Harzen in ätherischen Oelen. Einigen Anhalt für die Beurteilung der Reinheit gewährt die (wie oben zu bestimmende) hohe Säure- und niedere Aetherzahl. Es sollen für Neutralisation der sauren Bestandteile 2,7—3 cc  $\frac{1}{2}$  Norm. KOH verbraucht werden = 2,7 resp. 3mal 0,02808 g KOH = 0,075816—0,08424 g KOH = 75,82—84,24 Säurezahl. Die Maximal-Aetherzahl berechnet sich aus 20—19,7 = 0,3 cc = 0,008424 g KOH zu 8,4.

9. **Balsamum peruvianum.** Perubalsam. „Man löst 1 g Perubalsam in 20 cc Weingeist, fügt 50 cc weingeistige Halbnormal-Kalilauge hinzu, erhitzt das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Wasserbade, verdünnt mit 300 cc Wasser und titriert mit Halbnormal-Salzsäure; zum Neutralisieren der überschüssigen Kalilauge sollen nicht mehr als 42 cc Säure erforderlich sein.“

„Man schüttelt eine Mischung aus 2,5 g Perubalsam, 5 cc Wasser und 5 cc Natronlauge dreimal mit je 10 cc Aether aus, dunstet den Aether ab und erwärmt den Rückstand im Wasserbade, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet; der Rückstand soll mindestens 1,4 g betragen. Die Lösung des Rückstandes in 25 cc Weingeist wird, nach Zusatz von 25 cc weingeistiger Halbnormal-Kalilauge, eine halbe Stunde lang im Wasserbade erwärmt, mit 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung und mit Halbnormal-Salzsäure bis zur Entfärbung versetzt; hierzu sollen nicht mehr als 13,2 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung siehe später bei „Fette und fette Oele“. — Der Perubalsam besteht aus Cinnamein (= Zimmtsäure- und Benzoessäurebenzylester), freier Zimmtsäure, Harz etc. Zu seiner Prüfung wird bestimmt:

1. die Verseifungszahl, indem in der weingeistigen Lösung von 1 g Balsam die freien Säuren gebunden und das Cinnamein verseift wird. Angewendet werden 50 cc  $\frac{1}{2}$  KOH; zum Zurücktitrieren sind höchstens 42 cc  $\frac{1}{2}$  HCl zulässig. Aus der Differenz = 8 cc  $\frac{1}{2}$  KOH berechnet sich als zulässig 8 · 0,02808 g KOH = 0,22464 g KOH = 224,64 Verseifungszahl.

2. der Gehalt an Cinnamein durch Ausziehen von 2,5 g Perubalsam mit Aether etc. Vorher werden durch Zusatz von Natronlauge die Säuren in Salze übergeführt und dadurch in der wässrigen Flüssigkeit zurückgehalten. Die Cinnameinmenge soll mindestens 1,4 g auf 2,5 g Balsam, also 56 % des Balsams betragen.

3. die Aetherzahl des so gewonnenen Cinnameins. Das so gewonnene Cinnamein wird in Weingeist gelöst, mit

25 cc  $\frac{1}{2}$  KOH verseift und der Ueberschuss an Lauge mit  $\frac{1}{2}$  HCl zurücktitriert. Es sollen nicht mehr als 13,2 cc  $\frac{1}{2}$  HCl erforderlich sein, d. h. nicht weniger verbraucht werden als 11,8 cc  $\frac{1}{2}$  KOH = 11,8 · 0,02808 g = 0,331344 g KOH. Haben wir bei 2. wirklich 1,4 g Cinnamein erhalten, so berechnet sich als Aetherzahl desselben 236,7. War nicht 1,4, sondern z. B. 1,53 g Cinnamein erhalten worden, so wäre die Berechnung unter Zugrundelegung dieser Zahl auszuführen.

10. **Balsamum toluatanum.** Tolubalsam. „Eine Lösung von 1 g Tolubalsam in 50 cc Weingeist wird, nach Zusatz von 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung, mit weingeistiger Halbnormal-Kalilauge bis zur Rötung titriert; hierzu sollen nicht weniger als 4 und nicht mehr als 6 cc Lauge erforderlich sein. Darauf fügt man der Mischung noch soviel weingeistige Halbnormal-Kalilauge hinzu, dass die Gesamtmenge der Lauge 20 cc beträgt, erhitzt die Flüssigkeit  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Wasserbade und titriert mit Halbnormal-Salzsäure; zum Neutralisieren der überschüssigen Kalilauge sollen 13,2—14,5 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung vgl. später „Fette und fette Oele“! — Der Tolubalsam enthält ähnlich wie der Perubalsam aromatische Ester und Säuren. Bestimmt werden Säure- und Aetherzahl. Bei der Bestimmung der Säurezahl verlangt mindestens 4 und höchstens 6 cc  $\frac{1}{2}$  KOH, also 4 · 0,02808 = 0,11232 g bis 6 · 0,02808 = 0,16848 g, d. h. 112,3—168,5 Säurezahl. Bei der Bestimmung der Aetherzahl sind auf 20 cc  $\frac{1}{2}$  KOH 13,2—14,5 cc  $\frac{1}{2}$  HCl zulässig, also 6,8—5,5 cc  $\frac{1}{2}$  KOH, d. h. 0,190944 g bis 0,15444 g pro 1 g Balsam; die Aetherzahl liegt also zwischen 154,4 und 190,9.

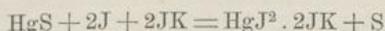
#### Bestimmung von Sublimat in Gossypium Hydrargyri bichlorati.

100 Teile Sublimatwatte enthalten etwa 0,3 g Quecksilberchlorid.

Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids werden 20 g Sublimatwatte in einem Cylinder oder Becherglase mit 500 cc Wasser etwa 2 Stunden hindurch ausgezogen, während welcher Zeit man den Verbandstoff von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe durcharbeitet. Alsdann wird die Watte ausgepresst und die Flüssigkeit filtriert. 250 cc Filtrat werden mit 2 cc Salzsäure und überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und bis zum Kochen erhitzt. Das ausgeschiedene Schwefelquecksilber wird von der klaren Flüssigkeit abfiltriert, gewaschen und mit dem Filter sowie mit etwa 20 cc Wasser in einen Glasstößel-Cylinder gebracht. Der Flüssigkeit werden 3 cc Schwefelkohlenstoff und 10 cc  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung zugesetzt. Unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln titriert

man den Ueberschuss an Jodlösung mit  $\frac{1}{10}$  Normalthiosulfatlösung zurück. Als Indikator wird, wenn fast alles Jod gebunden ist, Stärkelösung zugesetzt. Man subtrahiert die Anzahl der verbrauchten C.C. Natriumthiosulfatlösung von 10 und multipliziert die Differenz mit 0,1355. Das Produkt zeigt den Gehalt an Quecksilberchlorid in 100 Teilen Sublimatwatte an.

(Arzneimittel. — Gelöst wird nur das noch als solches vorhandene Quecksilberchlorid, nicht das durch Reduktion entstandene Chlorür. — Uebergiesst man frisch gefälltes, schwarzes Quecksilbersulfid mit Jodjodkaliumlösung und schüttelt, so entsteht nach



ein hellgelber Niederschlag von Schwefel und das Quecksilber geht in Lösung. Der freie Schwefel würde einen Teil des Sulfids umhüllen und der Reaktion entziehen, daher der Zusatz von Schwefelkohlenstoff, der den Schwefel löst. — Das überschüssige Jod wird schliesslich in bekannter Weise zurücktitriert.  $2\text{J} = \text{HgCl}^2 = 271$ ;  $1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Jod} = 0,1355$ .)

#### Bestimmung von Sublimat in Tela Hydrargyri bichlorati.

100 Teile Sublimatmull enthalten etwa 0,3 g Quecksilberchlorid. — Die Bestimmung des Sublimatgehaltes erfolgt nach dem unter Gossypium Hydrargyri bichlorati angegebenen Verfahren.

(Arzneimittel.)

#### Bestimmung von Sublimat in Verbandstoffen.

In einem weithalsigen Stöpselglase von etwa 300 cc Inhalt übergiesst man 10 g des genügend zerkleinerten, lufttrockenen Objektes mit 200 cc Wasser und lässt unter häufigem, kräftigem Schütteln zwei Stunden bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen. 100 cc der abgegossenen Flüssigkeit digeriert man dann in einem unverschlossenen Kölbchen mit 0,5 g Eisenpulver eine Stunde im Wasserbade, filtriert durch ein kleines Faltenfilter in ein Stöpselglas von 200—250 cc, Kölbchen und Filter mit wenig heissem Wasser nachwaschend. Man setzt hierauf 5 cc verdünnte Schwefelsäure und tropfenweise so viel Permanganatlösung zu, dass die Flüssigkeit bleibend gerötet ist, entfernt den Ueberschuss von Permanganat durch Erwärmen mit einigen Tropfen Weingeist, kühlt wieder ab, setzt 0,5 g Jodkalium zu und titriert nach zweistündigem Stehen im wohlverschlossenen Glase bei  $30^{\circ}$  mit  $\frac{1}{100}$  Normalthiosulfat. Indikator Stärkelösung.  $1 \text{ cc } \frac{1}{100} \text{ Thiosulfat} = 0,0027 \text{ HgCl}^2$  ( $\text{Fe} = \text{HgCl}^2 = 271$ ). Die erhaltene Zahl, mit 20 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an Sublimat. Vgl. übrigens Massanalyse pag. 66.

### Bestimmung von Jodoform in Tela jodoformiata.

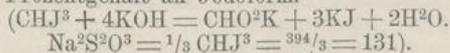
100 Teile Jodoformmull enthalten etwa 10 Teile Jodoform. Zur Bestimmung des Jodoformgehaltes werden 20 g Jodoformmull in einem Extraktionsapparat mit Aether erschöpft. Der Auszug wird mit Aether auf 100 cc aufgefüllt. 10 cc des Auszuges werden in einem Becherglase unter Anwendung eines Luftstromes bei Zimmertemperatur zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit 10 cc einer 25%igen Silbernitratlösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Jod an Silber gebunden ist. Nach Zusatz von etwa 40 cc Wasser sammelt man das Silberjodid auf einem bei 110° gewogenen Filter, wäscht mit Aether aus und wägt. Die gefundene Menge Silberjodid zeigt, multipliziert mit 0,559, den Gehalt an Jodoform in 2 Teilen, mit 27,95 den Gehalt in 100 Teilen Jodoformmull an.

(Arzneimittel) Die Umsetzung erfolgt nach:  

$$\text{CHJ}^3 + 3\text{AgNO}^3 + \text{H}^2\text{O} = 3\text{AgJ} + 3\text{NO}^3\text{H} + \text{CO}.$$

### Bestimmung von Jodoform in Verbandstoffen.

In einem gut verschliessbaren Kolben von etwa 300 bis 400 cc übergiesst man 5 g des geeignet zerkleinerten, lufttrockenen Objektes mit 150 cc Alkohol und 50 cc Aether und lässt unter häufigem, kräftigem Umschütteln wohlverschlossen eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Dann giesst man 100 cc der Flüssigkeit ab, giebt 5 g Aetzkali zu, lässt nochmals eine Stunde lang unter öfterem Umschwenken in verschlossenem Kolben stehen, setzt alsdann ein Kühlrohr auf und kocht eine Stunde im Wasserbade. Man verjagt hierauf Alkohol und Aether, spült den trockenen Rückstand mit Wasser in einen Scheidetrichter von etwa 300 cc Inhalt, macht mit Schwefelsäure stark sauer, giebt nach 10 Minuten 20 cc Eisenchloridlösung zu und lässt gut verschlossen 12 Stunden stehen. Dann schüttelt man 3—4mal mit je 10—15 cc Schwefelkohlenstoff aus (solange bis dieser nicht mehr gefärbt wird) und titriert die vereinigten Ausschüttelungen in einem gut schliessenden Stöpselglase unter kräftigem Schütteln direkt mit  $\frac{1}{10}$  Normalthiosulfat; Indikator Stärkelösung. 1 cc  $\frac{1}{10}$  Thiosulfat = 0,0131 CHJ<sup>3</sup>. Die gefundene Zahl, mit 40 multipliziert, giebt den Prozentgehalt an Jodoform.



### Bestimmung von Phenol in Gossypium carbolisatum.

100 Teile Carbolwatte enthalten etwa 5 Teile Carbonsäure.

Zur Bestimmung der Carbonsäure werden 10 g Carbol-

watte in einem mit eingeschlifftem Glas-Stopfen verschliessbaren 500 cc Cylinder durch häufiges Umschütteln mit etwa 400 g heissem Wasser ausgezogen. Die Mischung wird nach dem Erkalten auf 500 cc aufgefüllt. Von der Lösung bringt man 25 cc in ein mit Glasstopfen verschliessbares Gefäss, fügt je 50 cc Kaliumbromidlösung ( $5,95 \text{ KBr} = 1 \text{ l}$ ) und Kaliumbromatlösung ( $1,67 \text{ g KBrO}^3 = 1 \text{ l}$ ), sowie 5 cc konz. Schwefelsäure zu und lässt die Mischung nach dem Umschwenken 15 Minuten verschlossen stehen. Hierauf setzt man 10 cc Kaliumjodidlösung ( $1 = 10$ ) zu und titriert das ausgeschiedene Jod mittels  $\frac{1}{10}$  Normalthiosulfatlösung, unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator. Die Anzahl der verbrauchten C.C. Natriumthiosulfatlösung multipliziert man mit 0,00156. Das erhaltene Produkt subtrahiert man von 0,047. Die sich ergebende Differenz, multipliziert mit 200, zeigt den Carbonsäuregehalt in 100 Teilen Carbolwatte an.

(Arzneimittel. Vergl. Massanalyse pag. 133.)

#### Bestimmung von Phenol in Tela carbolisata.

100 Teile Carbolmull enthalten etwa 10 g Carbonsäure. — Die Feststellung des Carbolgehaltes erfolgt nach dem unter *Gossypium carbolisatum* angegebenen Verfahren.

(Arzneimittel.)

#### Bestimmung von Salicylsäure in *Gossypium salicylatum*.

100 Teile Salicylwatte enthalten etwa 5 g Salicylsäure.

Zur Bestimmung des Salicylsäuregehaltes werden 5 g Salicylwatte in einem Glasstöpselglase mit 100 cc Weingeist durch kräftiges Schütteln ausgezogen. 50 cc der filtrierten Lösung werden mit 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge bis zur Rotfärbung titriert.

Die Anzahl der verbrauchten C.C. Natronlauge zeigt, multipliziert mit 0,0138, den Gehalt an Salicylsäure in 2,5 Teilen, mit 0,552 den Gehalt in 100 Teilen Salicylwatte an.

(Arzneimittel.) Die Salicylsäure  $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})\text{COOH}$  kann als einbasische Säure glatt titriert werden. Das Äquivalentgewicht ist 138,06; 1 cc  $\frac{1}{10}$  HCl also = 0,013806, abgerundet 0,0138 g  $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3$ .

#### Bestimmung der Salicylsäure in Tela salicylata.

100 Teile Salicylmull enthalten etwa 5 Teile Salicylsäure. — Die Feststellung des Salicylsäuregehaltes erfolgt nach dem unter *Gossypium salicylatum* angegebenen Verfahren.

(Arzneimittel.)

#### Bestimmung von Borsäure in Verbandstoffen.

„5 g Borsäure-Watte oder -Gaze werden zerschnitten und

in einem 500 cc Kolben durch häufiges Umschütteln mit einer Mischung von 1 T. Glycerin und 10 T. Wasser ausgezogen und später mit der gleichen Mischung bis zur Marke aufgefüllt. 100 cc der klar abgehobenen Lösung werden mit 40 cc Glycerin gemischt und unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit möglichst kohlenstofffreier (!)  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge titriert. Die Anzahl der verbrauchten C.C.  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge, mit 0,0062 multipliziert, ergibt die Menge der in 1 g Borwatte etc. enthaltenen Borsäure ( $\text{BO}^3\text{H}^3$ ). Nach Beendigung der Titration muss auf erneuten Zusatz von Glycerin die rote Färbung der Lösung bestehen bleiben. Verschwindet sie, so ist dies ein Anzeichen, dass es bei der Titration an Glycerin fehlte. Es muss alsdann ein neuer Versuch mit grösserem Glycerinzusatz ausgeführt werden.“

*Hager's Handbuch d. pharm. Praxis.* — Borsäure lässt sich mit Alkali nicht titrieren; giebt man aber Glycerin zu, so entsteht eine komplexe Glycerinborsäure, die sich glatt als einbasische Säure titrieren lässt. Für 1 Aequ. KOH ist 1 Aequ.  $\text{BO}^3\text{H}^3 = 62,03$  zu berechnen. — Das Glycerin muss säurefrei sein, die Lauge kohlenstofffrei! (Vgl. pag. 47!) Da nur bei genügendem Glycerinüberschuss die Titration glatt erfolgt, muss durch Zusatz neuer Glycerinmengen, wie angegeben, kontrolliert werden.